
**Einkristallzüchtung und Charakterisierung
von $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) und
 $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ (BNBT, $x_{\text{Ba}} \leq 0,20$)**

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln**

**vorgelegt von
Michael Woll
aus Köln**

Köln 2014

Berichterstatter: Prof. Dr. Manfred Mühlberg
Prof. Dr. Ladislav Bohatý

Tag der mündlichen Prüfung: 02.07.2014

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Hintergrund	1
1.2	Motivation	2
2	Theoretische Grundlagen / Methodik	5
2.1	Die Materialgruppe der Perowskite	5
2.2	Kristallzüchtung	8
2.2.1	Top Seeded Solution Growth	10
2.2.2	Micro Pulling Down	10
2.3	Analytik	11
2.3.1	Thermische Analyse	11
2.3.2	Elektronenstrahlmikrosonde	12
2.3.3	Rasterelektronenmikroskopie	13
2.3.4	Mikroskopie	13
2.3.5	Röntgenpulverdiffraktometrie	15
2.3.6	Dichtebestimmung und Vickers-Härtebestimmung	15
2.4	Phasenbeziehungen in BNT und dessen Randsystemen	17
3	Ergebnisse	19
3.1	Kristallzüchtung	19
3.1.1	Vorversuche, Kleintiegelversuche	19
3.1.2	Top Seeded Solution Growth - Methode	19
3.1.3	Micro Pulling Down	34
3.2	Analytische Ergebnisse	37
3.2.1	Differential Scanning Calorimetrie-/ Wärmekapazität	37
3.2.2	Mikrosonde	44
3.2.3	Rasterelektronenmikroskopie	48
3.2.4	Mikroskopische Untersuchungen (Heiz-/Kühlmikroskopie)	57
3.2.5	Härte- und Dichtebestimmung	69
3.2.6	Diffraktometrische Untersuchungen	74
4	Diskussion	81

Kurzzusammenfassung / Abstract	V
Literaturverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis	XV
Tabellenverzeichnis	XIX
Formelverzeichnis	XXI
Verwendete Computerprogramme	XXIII
Danksagung	XXV
Erklärung	XXVII

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Hintergrund

Sowohl $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) als auch $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ (BNBT) gehören zu einer Gruppe bleifreier ferroelektrischer Materialien, die in der Perowskitstruktur kristallisieren. BNT und BNBT wurden 1959 (gemeinsam mit einer Reihe weiterer ferroelektrischer Perowskite) von Smolenskii et al. [1, 2] entdeckt. Große Anstrengungen wurden seither gemacht, um BNT als bleifreies Ferroelektrikum und Piezoelektrikum für den Einsatz auf industrieller Ebene tauglich zu machen. Zunächst wurden vor allem keramische Proben hergestellt (z.B. [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]) und deren physikalische Eigenschaften bestimmt. Später wurden dann auch kristalline Proben unterschiedlicher Zusammensetzungen über verschiedene Züchtungswege hergestellt.

Fragestellungen bestehen aktuell vor allem noch über die Sequenz der Phasenumwandlungen, die BNT und BNBT durchlaufen. Zum einen ist die genaue Symmetrie bei Raumtemperatur noch nicht abschließend geklärt, zum anderen sind auch die Prozesse im Umwandlungsbereich zwischen der Raumtemperaturphase und der tetragonalen Phase noch nicht ganz eindeutig. So könnte in diesem Bereich u.U. auch eine orthorhombische Phase existieren. Bekannt ist heute, dass es in BNT zwei Phasenumwandlungsbereiche gibt, deren Grenzen sich jedoch nicht klar auf einen Temperaturpunkt festlegen lassen, d.h. die Umwandlungstemperaturen können je nach Analysemethode variieren. Als sicher gilt, dass es sich bei der Hochtemperaturphase (Kristallisationspunkt ca. 1291 °C siehe Abschnitt 3.2.1) um die kubische Modifikation $Pm\bar{3}m$ der Perowskitstruktur handelt. Beim Abkühlen findet eine erste Phasenumwandlung dann etwa zwischen 540-510 °C statt. Dort geht BNT in eine tetragonale $P4bm$ -Phase über. Ein weiterer Phasenübergang findet im Bereich zwischen 310-200 °C statt. Ob es sich bei dieser Phase um eine rhomboedrische $R3c$ oder monokline Cc [13] handelt, ist heute noch nicht vollständig sicher. Viele Untersuchungen deuten bisher darauf hin, dass es hier komplexe Verzerrungserscheinungen des Perowskittyps gibt, die sich in einem deutlichen Relaxorverhalten äußern [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20].

Erste polykristalline Proben mit einer hohen Defektdichte wurden durch Spontankristallisation der Einzelkomponenten oder aus einem Flux gewonnen [21, 22]. Größere einkristalline

Proben kann man über verschiedene Züchtungsmethoden erhalten. Die größten Kristalle im Durchmesser von ca. 20 mm und einer Länge von ca. 80 mm wurden bisher über die Bridgman-Methode gezüchtet. Ein Problem ist hierbei allerdings die Präzipitierung von Platinpartikeln [23]. Die nach der Czochralski-Methode gezüchteten Kristalle sind häufig „milchig“ und ohne eindeutige Morphologie [24, 25, 26]. Mit Hilfe der Top Seeded Solution Growth (TSSG)-Methode mit Zusammensetzungen zwischen 10-30 % Überschuss [26, 27, 28, 29, 30] an Bi_2O_3 / Na_2O ist es möglich, Kristalle mit typischer $\{100\}$ -Morphologie zu züchten [22].

1.2 Motivation

In dieser Arbeit stand die Züchtung und Charakterisierung von Einkristallen von BNT und verschiedener Zusammensetzungen von BNBT unter möglichst gleichgewichtsnahen Bedingungen im Vordergrund. Dadurch sollten Probleme, wie Verzwilligungen und Fremdeinschlüsse reduziert werden (Abschnitt 1.1). Gleichzeitig war es vor allem für optische Untersuchungen wichtig, klare Kristalle mit definierter Morphologie, hoher Perfektion der ausgebildeten Kristallflächen und Volumina im Bereich von $\langle \text{cm}^3 \rangle$ herzustellen.

Für die praktische Anwendung besonders interessant sind ferroelektrische Materialien, die eine sogenannte „morphotrope“ Phasengrenze aufweisen, da ferroelektrische Eigenschaften hier oft maximale Werte zeigen [31]. Aus diesen Gründen sollte BNBT auch in morphotroper Zusammensetzung gezüchtet werden. Die morphotrope Phasengrenze zeichnet sich durch eine „plötzliche“ Änderung der Symmetrie bei Änderung der Zusammensetzung aus (meist rhomboedrisch \leftrightarrow tetragonal) [31]. Im System $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 tritt diese Phasengrenze bei Zusammensetzungen mit einem Bariumtitanatanteil zwischen 5 und 8 % auf [32], öfters wird auch 5,5 % Bariumtitanat als konkrete Schwelle genannt (z.B. [33, 34]).

Um diese Anforderungen zu realisieren, wurde die TSSG-Methode ausgewählt, da hier (im Vergleich zu anderen Methoden) ein morphologisch freies Wachstum in die Schmelzlösung möglich ist. Außerdem werden durch niedrige Temperaturdifferenzen insbesondere im Kontaktbereich zwischen Impfkristall und Schmelze Spannungen und damit Defektbildungen reduziert. Im Vergleich zur Czochralski-Methode, bei der mittels Induktion der Pt-Tiegel direkt beheizt wird, kommt hier eine Widerstandsheizung zum Einsatz. Dadurch wird zum einen das Tiegelmaterial weniger belastet, zum anderen kann auch eine Evaporation der volatilen Komponenten (Bi_2O_3 und Na_2O) minimal gehalten werden. Um des Weiteren die gleichgewichtснаhe Züchtung zu forcieren, wurden die Abkühlraten möglichst gering gehalten bzw. bei konstanter Temperatur nur die Konzentrationsänderung durch Evaporation als Triebkraft für die Kristallzüchtung ausgenutzt. Im weiteren Verlauf der Experimente war es daher wichtig, die aus der Verdampfung resultierenden Gewichtsverluste während der Züchtung zu registrieren und durch geeignete Überschüsse von Bi_2O_3 und Na_2O zu kompensieren.

In Kooperation mit dem Institut für Kristallzüchtung in Berlin und insbesondere Herrn Dr. Philippen und Herrn Ganschow konnten BNT- und BNBT-Kristalle mit der „Micro Pulling Down“-Methode (μ PD-Methode) gezüchtet werden. Dieses für hochschmelzende Materialien geeignete Verfahren aus dem Gebiet der Züchtung von Kristallfasern zeichnet sich durch eine hohe Temperaturdifferenz zwischen Schmelze und Impfkristall aus. Es kann sowohl für kongruent als auch für inkongruent schmelzende Systeme angewendet werden. Da der Kontaktbereich der Schmelzzone mit der Umgebungsatmosphäre klein ist, eignet sich die μ PD-Methode auch für Schmelzzusammensetzungen mit volatilen Komponenten. Durch den Einsatz kleiner Volumina und hoher Ziehraten können Kristalle innerhalb weniger Stunden gezüchtet werden.

Die ferroelektrischen Eigenschaften von BNT und BNBT sind in der Literatur schon weitgehend erforscht und diskutiert [35] und daher in dieser Arbeit kein primäres Thema. Es wurde vielmehr auch analytisch versucht, sich bisher ungeklärten Fragestellungen der für die Kristallzüchtung dieser Substanzen wichtigen Umstände und Faktoren zu nähern. Die Phasendiagramme der Systeme $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ und $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-BaO}$ sind bisher zum größten Teil unbekannt. Die Frage des kongruenten oder inkongruenten Schmelzverhaltens von BNT wird in verschiedenen Quellen noch unterschiedlich beantwortet und soll daher in dieser Arbeit sowohl für BNT als auch für verschiedene Zusammensetzungen von BNBT durch thermoanalytische Messungen (DSC, TG) näher behandelt werden.

Wie in Abschnitt 1.1 erwähnt, sind auch die Phasenumwandlungsbereiche von BNT und BNBT noch Gegenstand einer laufenden Diskussion. Hier sollen neben DSC- und $c_p(T)$ -Messungen auch Heiz-/Kühlmikroskopie (lichtmikroskopisch und Doppelbrechungsanalyse) und röntgendiffraktometrische Methoden (Pulver-XRD, Rockingkurven) Aufschluss geben.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen / Methodik

2.1 Die Materialgruppe der Perowskite

Die Perowskitstruktur leitet sich von dem Mineral Perowskit mit der chemischen Formel CaTiO_3 ab. Sie tritt in einer ABX_3 -Struktur auf, bei der die A-Kationen größer sind als die B-Kationen. In der kubischen Struktur besetzen die A-Ionen die Ecken des Elementarzellenwürfels, die B-Ionen das Zentrum und die O-Ionen sitzen auf den Flächenmitten des Würfels. Die allgemeine Perowskitstruktur zeichnet sich durch eine $\text{A}^{[12]}\text{B}^{[6]}\text{O}_3^{[12]}$ Koordination aus [36, S. 158-159] (siehe Abb. 2.1).

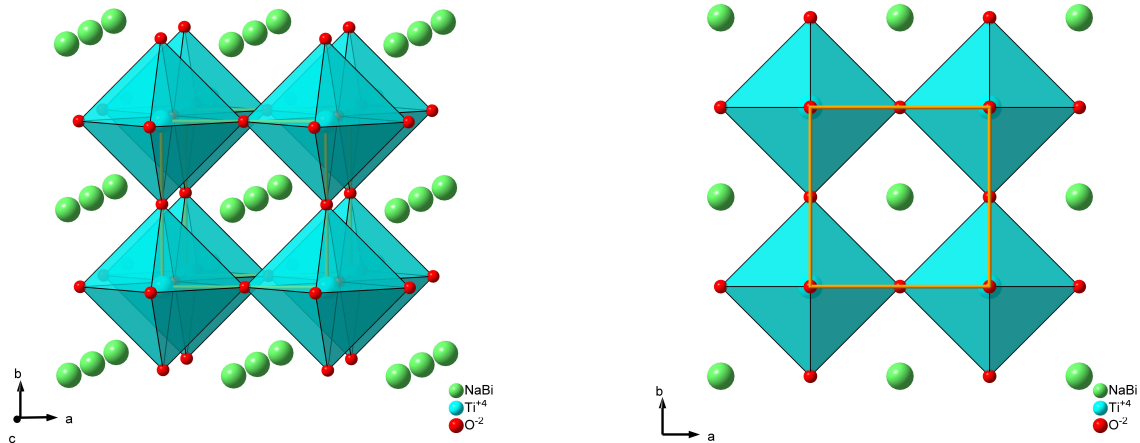


Abb. 2.1: Struktur eines kubischen Perowskits nach [37]

In welchem Rahmen sich die Ionenradien von A- und B-Position bewegen dürfen, kann durch den Goldschmidt'schen Toleranzfaktor (t) (Gl. 2.1) [38] abgeschätzt werden.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

Der allgemeine Strukturentwurf wird für Toleranzfaktoren zwischen $0,8 \lesssim t \lesssim 1,1$ erfüllt. Abweichungen der Ionenradien können zu einer Verzerrung der Perowskitstruktur (Verkipfung der Oktaeder) und zu einer Änderung des Kristallsystems führen.

Der Perowskit-Struktur liegt ein **fcc**-Gitter zugrunde, bei dem 3/4 der Positionen mit Sauerstoff und 1/4 mit dem A-Kation besetzt sind. Das B-Kation besetzt 1/4 der Oktaederlücken. Wenn man nun annimmt, dass der Ionenradius des A-Kations annähernd dem Ionenradius von Sauerstoff mit üblicherweise $r_O \approx 1,40 \text{ \AA}$ entspricht, ergibt sich eine ideale Gitterkonstante von $a_0 \approx 3,96 \text{ \AA}$.

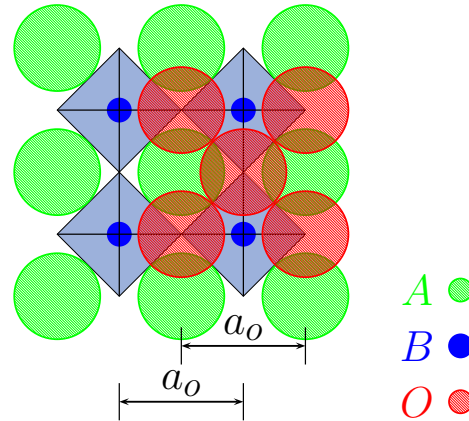


Abb. 2.2: Gitterkonstanten eines idealen Perowskits

Die in verschiedenen Temperaturen bei BNT auftretenden Modifikationen, $P\bar{m}\bar{3}m$ Abb. 2.1, $P4bm$ Abb. 2.3, $R3c$ Abb. 2.4 und Cc Abb. 2.5 sind im Folgenden dargestellt.

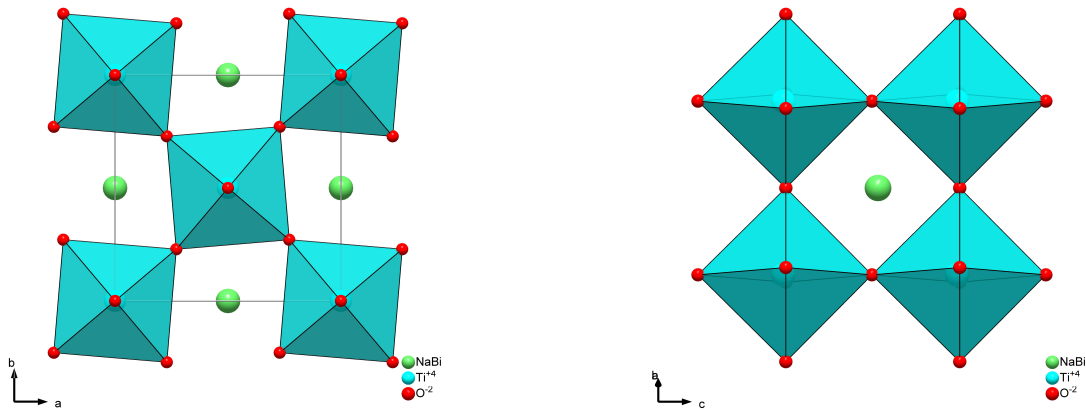


Abb. 2.3: Perowskitstruktur in tetragonaler Modifikation nach [37]

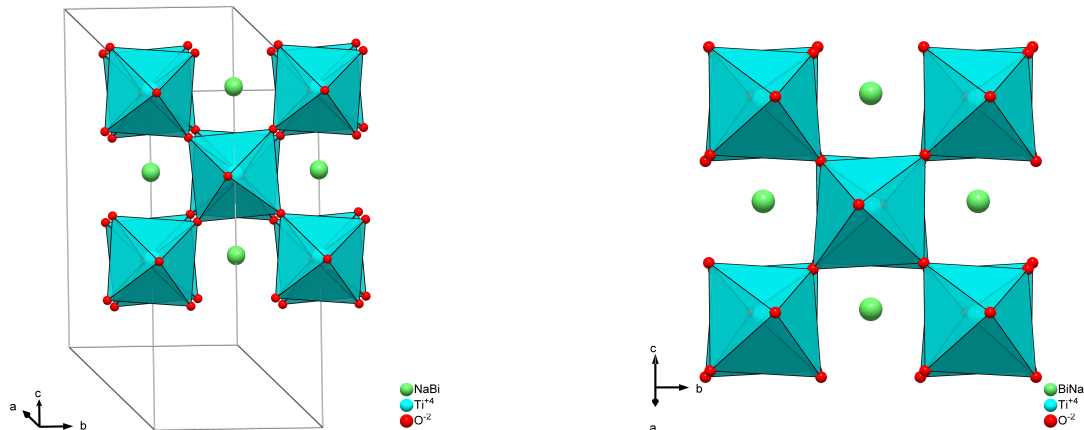


Abb. 2.4: Perowskitstruktur in rhomboedrischer Modifikation nach [37]

Abb. 2.5: Perowskitstruktur in orthorhombischer Modifikation nach [39]

Perowskite können in 3 Komponenten aufgeschlüsselt werden: 1) Versatz des Anionenoktaeders, 2) Versatz der A-Kationen, entweder parallel (ferroelektrische Struktur) oder antiparallel (antiferroelektrische Struktur), 3) Verzerrungen der Oktaeder. Dabei ist zu beachten, dass 2) und 3) normalerweise in direktem Zusammenhang stehen. 1) wirkt sich aber direkt auf die resultierende Struktur aus und kann herangezogen werden, um die Pulverdiagramme von Perowskiten zu interpretieren [40].

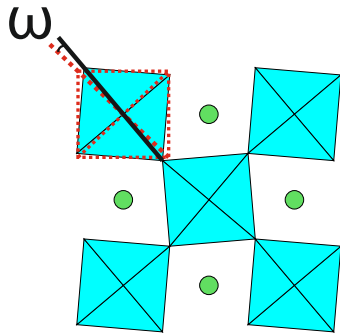


Abb. 2.6: Drehwinkel ω

Ein System, wie sich in Perowskiten die Oktaedertilts beschreiben und nach Raumgruppen kategorisieren lassen, hat 1975 Glazer [40] aufgestellt. Dabei gibt es 23 „einfache“ Tiltssysteme. In der Schreibweise von Glazer sind alle Elementarzellen auf pseudokubische Richtungen bezogen, wobei die Tilts in drei Richtungen dieses pseudokubischen Systems beschrieben werden. Der Winkel ω gibt die Drehung der Tilt-Oktaeder im Bezug auf die kubische Position an (Abb. 2.6).

Die Tiltssysteme und Gitterkonstanten, die sich dementsprechend für BNT ergeben, wurden 2002 von Jones und Thomas beschrieben [37].

Kristallsystem	Rhomboedrisch	Tetragonal	Kubisch
Raumgruppe	$R3c$	$P4bm$	$Pm\bar{3}m$
Gitterkonst. / Å	$a=5,4887(2);$ $c=13,5048(8)$	$a=5,5179(2);$ $c=3,9073(2)$	$a=3,91368(3)$
α, β, γ	90, 90, 120	90	90
Volumen / Å ³	352,33(3)	118,96(1)	59,945(5)
Volumen _(„kub“) / Å ³	58,72	59,48	59,945
Tiltssystem	$a^- a^- a^-$	$a^0 a^0 a^+$	$a^0 a^0 a^0$
ω	8,24(4)	3,06(2)	0

Tabelle 2.1: Gitterkonstanten und Oktaeder-Tiltparameter nach [37]

2.2 Kristallzüchtung

Für die Züchtung aus Hochtemperaturschmelzen stehen heute eine ganze Reihe von Züchtungsmethoden zur Verfügung. Die Wahl der geeigneten Züchtungsmethode hängt dabei von verschiedenen Faktoren und den vorhandenen Mitteln ab. Nachteile Bi_2O_3 -basierender Schmelzlösungen sind die relativ hohe Viskosität und die „Korrosivität“ von Bi_2O_3 -Fluxlösungen.

Ein sehr wichtiger Vorgang im Vorfeld der Schmelzzüchtung ist der **Sinterprozess** der Ausgangskomponenten. Im Fall von $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ und $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ wurden für die Herstellung der Ansätze sowohl oxidische Komponenten (Bi_2O_3 , TiO_2) als auch carbonatische Komponenten (Na_2CO_3 , BaCO_3) verwendet. Die erste Temperung, die nach der ersten mechanischen Homogenisierung stattfindet, diente daher hauptsächlich der Kalzinierung, d.h. dem Entweichen des CO_2 -Anteils der Na_2CO_3 - und BaCO_3 -Komponenten. Erst der zweite Tempersschritt diente dann tatsächlich der Sinterung des Pulvers im Sinne einer Vorreaktion durch Oberflächendiffusion. Nach diesem Schritt ist BNT bereits mittels Röntgenpulveranalyse als kristalline Phase identifizierbar. Diese Vorreaktion ist daher ein wichtiger Schritt, um später eine möglichst homogene Schmelzzusammensetzung zu erreichen.

Entscheidend für die Kristallzüchtung ist der Schmelzpunkt der zu züchtenden Substanz. Bei einem hohen Schmelzpunkt kommen weniger Züchtungsmethoden in Frage, auch wird dadurch das mögliche Tiegelmateriale eingeschränkt. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Volatilität der Komponenten. Bei hoher Volatilität muss u.U. unter einer Gasatmosphäre gearbeitet werden. Die Kenntnisse über das (Mehrstoff-)Phasendiagramm des zu züchtenden Materialsystems sind daher von entscheidender Bedeutung in der Hochtemperaturschmelzzüchtung. Es ist wichtig zu wissen, ob es sich etwa um vollständige Mischbarkeiten handelt oder ob peritektische oder eutektische Bereiche vorliegen und ob die Komponenten kongruent oder inkongruent schmelzen. Je mehr Komponenten an dem Stoffsystem beteiligt sind, desto schwieriger wird es folglich, diese Gegebenheiten zu erfassen und in eine Züchtungsprozedur einzubeziehen. Liegt dann ein Phasendiagramm nicht vor, müssen die Züchtungsparameter empirisch (z.B. über Vorversuche aus Kleintiegelproben) ermittelt werden. Außerdem sollten auch DSC und TGA an gesinterten Pulverproben durchgeführt werden, um Schmelz- und Evaporationsverhalten zu bestimmen. So lassen sich auch ohne genaue Kenntnis des kompletten Phasendiagramms Aussagen über das kongruente oder inkongruente Schmelzverhalten der Verbindung treffen (DSC). Mit Hilfe der TGA können dann Erkenntnisse darüber gewonnen werden, wie reproduzierbar die Ergebnisse bei mehreren Heizzyklen sein werden, wie sich Eutektika und Peritektika verschieben werden. Außerdem kann der prozentuale Überschuss an volatilen Komponenten ermittelt werden, der in die Einwaage des Züchtungsansatzes mit einberechnet werden muss, um ein möglichst homogenes Ergebnis zu erreichen. Letztendlich wird durch den Verlust der volatilen Komponenten aber auch die Züchtungs-

dauer beschränkt, da man evtl. den Existenzbereich des Züchtungsgleichgewichts verlässt bzw. durch Inhomogenitäten spontane Keimbildung induziert. Ein weiterer wichtiger Faktor für die praktische Kristallzüchtung ist der zur Verfügung stehende metastabile Bereich der möglichen Unterkühlung (Oswald-Miers-Bereich siehe Abb. 2.7). Nur in jenem Bereich unterhalb der Liquiduskurve ist Kristallzüchtung möglich. D.h. aber auch, dass in diesem Bereich (vermehrt) spontane Keimbildung auftreten kann. Bei Unterkühlung einer Schmelze unterhalb der Schmelztemperatur T_m ist die Nukleationsrate bis zur Temperatur T_n erstmal sehr gering, steigt dann aber rapide. Diese Region hängt auch von Faktoren wie Reinheit der Schmelze und einflussnehmenden Partikeln ab. Die Breite des Oswald-Miers-Bereichs kann in Hochtemperaturlösungen zwischen 1 und 100 °C variieren und stellt einen wesentlichen limitierenden Faktor für die spätere Kristallgröße und Kristallqualität dar [41, S. 279–282]. Für die Schmelzlösungszüchtung gibt es im Wesentlichen zwei Möglichkeiten sich in diesem Bereich zu bewegen:

1. Über Veränderung der Temperatur (Abkühlung)
2. Über Veränderung der Zusammensetzung (Evaporation)

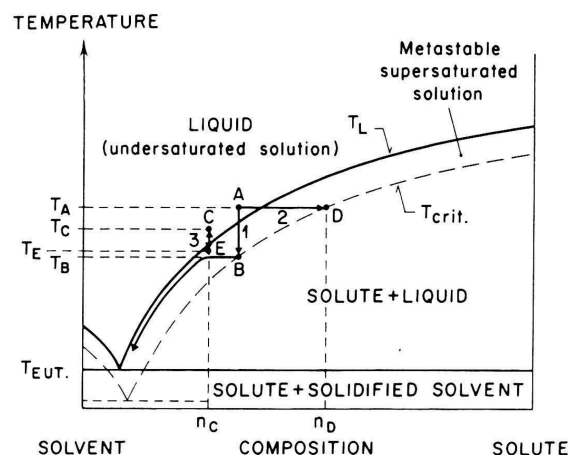


FIG. 7.1. Typical eutectic phase diagram showing the metastable Ostwald-Miers region and crystal growth by slow cooling (1), by solvent evaporation (2) and by gradient transport (3).

Abb. 2.7: Schematische Darstellung des metastabilen Oswald-Miers-Bereichs [41, S. 279]

Ähnlich wie bei Bismut oder Halit, tritt bei BNT und BNBT bei starker Unterkühlung häufig skelettartiges /dendritisches Wachstum [41, S. 263] auf (siehe Abb. 2.8). Typisch ist dabei, dass die Ecken und Ränder schneller wachsen als die Flächen des Kristalls. An den Ecken und Rändern bilden sich dabei Terrassen bzw. Stufen aus.

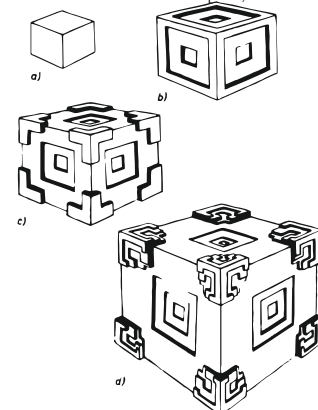


FIG. 6.14. (a)-(d) Progressive changes in shape of an ideally cubic crystal with increasing degree of supersaturation gradient (Fredriksson, 1971).

Abb. 2.8: Skelettwachstum kubischer Körper [41, S. 263]

2.2.1 Top Seeded Solution Growth

Als Top Seeded Solution Growth (TSSG)-Methode wird allgemein ein Verfahren bezeichnet, bei dem ein Impfkristall von oben in Kontakt mit einer Schmelzlösung gebracht wird. Der Impfkristall kann dabei entweder statisch bleiben oder rotiert werden (\Rightarrow mit Auswirkungen auf das Konvektionsverhalten der Schmelze [41, Kap. 7.2.7]) und/oder eine Translation erfahren (\Rightarrow mit Auswirkungen auf den Temperaturgradienten).

Die Methoden des Top Seeded Solution Growth und die Czochralski-Methode unterscheiden sich in der Art im Wesentlichen durch die Beheizung (bei Czochralski in der Regel durch Induktionsheizung, bei TSSG in der Regel durch Widerstandsheizung). Die Czochralski-Methode eignet sich vor allem für kongruent schmelzende Zusammensetzungen. Bei der TSSG-Methode ist $\Delta T_{Schmelze \leftrightarrow Kristall}$ in der Regel sehr gering und wird auch davon begünstigt, dass der Impfkristall meist nicht aus der Schmelze gezogen wird. Die TSSG-Methode eignet sich in Verbindung mit einer (je nach Form und Verlauf der Liquiduskurve angepassten) Abkühlrate insbesondere für inkongruent schmelzende (peritektische/eutektische) Systeme. Die Züchtung läuft möglichst gleichgewichtsnah ab; eine Facettierung des wachsenden Kristalls wird begünstigt [42].

2.2.2 Micro Pulling Down

Die „Micro Pulling Down“-Methode (μ PD-Methode) ist eine Schmelzzüchtungsmethode aus dem Bereich der Züchtung von Kristallfasern. Von Kristallfasern spricht man bei Materialien in länglicher Form, die nur einen kleinen Durchmesser im Bereich zwischen $\langle \mu\text{m} \rangle$ bis $\langle \text{mm} \rangle$, haben.

Durch den geringen Durchmesser und den quasi eindimensionalen Wärmefluss können Störungen im Kristallwachstum (wie Versetzungen und Einschlüsse) vermindert werden. Außerdem ist durch die relativ hohen Ziehgeschwindigkeiten von $0,5\text{-}20\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ eine Kristallzüchtung für die analytische Auswertung in relativ kurzer Zeit möglich.

Die Methode wurde zunächst 1994 von Yoon und Fukuda [43] beschrieben und später (1996) von Fukuda Laboratory [44, 45] für die breite Anwendung weiterentwickelt.

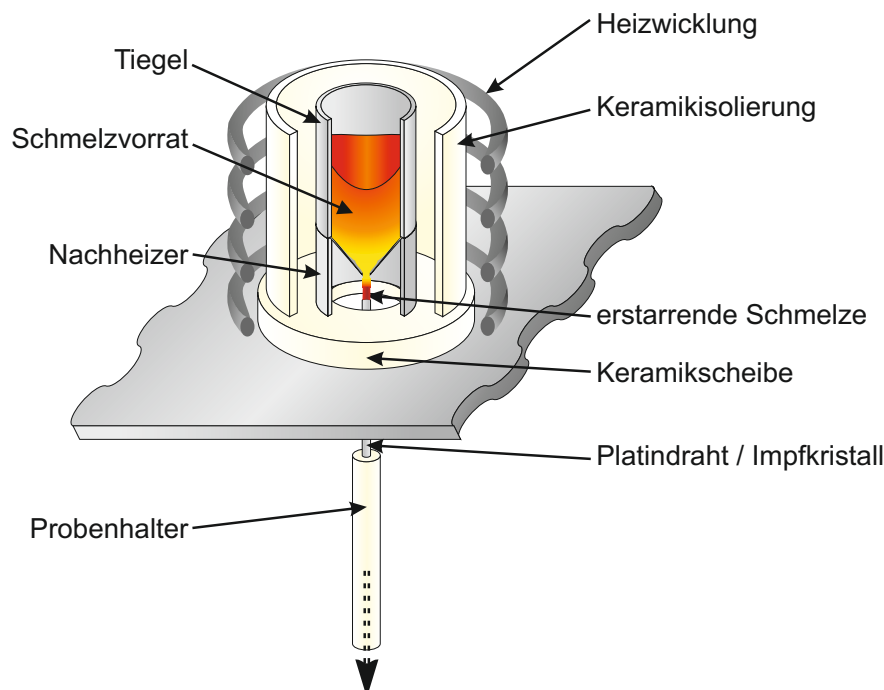


Abb. 2.9: Aufbau einer µPD-Anlage

Generell ist eine µPD-Anlage (siehe Abb. 2.9) so aufgebaut, dass ein nach unten geöffneter Tiegel auf einem Nachheizer platziert wird. Der Öffnungsdurchmesser des Tiegels liegt im Mikrometerbereich und kann als Formgeber für die Faser verschiedene Geometrien aufweisen. Tiegel und Nachheizer sind durch eine Keramik von der Heizung abgeschirmt. Als Heizung kommen abhängig vom Tiegelmaterail Widerstands- oder Induktionsheizungen zum Einsatz. Der Impfkristall wird in einem „Impfkristallhalter“ (Al_2O_3) von unten über eine Translationsseinheit an die Tiegelöffnung geführt. Die Position des Impfkristallhalters ist über einen XY-Tisch steuerbar. Die Züchtung ist darüber hinaus in verschiedenen Atmosphären möglich.

2.3 Analytik

2.3.1 Thermische Analyse

Der Begriff thermische Analyse umfasst eine Gruppe von Methoden, die dazu dienen, physikalische Eigenschaften einer Substanz oder ihrer Reaktionsprodukte als Funktion der Temperatur zu messen, während diese Substanz durch ein kontrolliertes Temperaturprogramm läuft [46].

Für diese Arbeit wurde die Methode der „**Differential Scanning Calorimetry**“ (DSC) angewendet. DSC ist eine Technik, bei der die Differenz der Energieeinträge in eine Substanz und in ein Referenzmaterial als Funktion der Zeit gemessen wird [46]. Dabei gibt es zwei verschiedene Messprinzipien. Erstens „power compensating“ DSC, bei der sich die Probe und das Referenzmaterial in zwei voneinander getrennten, individuell beheizten Kammern

befinden. Die Temperaturdifferenz ($\Delta T = T_{Referenz} - T_{Probe}$) wird dabei so kompensiert, dass $\Delta T = 0$ gehalten wird. Die dafür notwendige Energie wird als Signal aufgezeichnet [47]. Die zweite und in dieser Arbeit benutzte Methode ist die „Wärmestromdifferenzkalorimetrie“ („Heat Flux DSC“). Probe und Referenz werden in getrennten Tiegeln über die gleiche Wärmequelle erhitzt und sind mit einer wärmeleitenden Scheibe verbunden, die einen kontrollierten Wärmestrom zwischen Probe und Referenz erlaubt [48]. Durch endotherme oder exotherme Reaktionen der Probe ergibt sich eine Differenz zur Referenzprobe.

Da die spezifische Wärmekapazität (bei konstantem Druck) c_p eines Stoffes im Zusammenhang zur zugeführten Wärmemenge Q steht [49],

$$c_p = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \quad (2.2)$$

kann bei bekannter Masse m der Probe $c_p(T)$ mit Hilfe der DSC bestimmt werden.

2.3.2 Elektronenstrahlmikrosonde

Mit der Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA) können sowohl qualitative als auch quantitative Analysen chemischer Elemente der Ordnungszahl ≥ 5 (Bor) durchgeführt werden. Voraussetzung für die Benutzung der EMPA ist die Vakuumbeständigkeit des zu untersuchenden Stoffes. Bei der Analyse wird die Probe mit hochenergetischen Elektronen beschossen, die dann in der Probe eine Röntgenstrahlung erzeugen. Diese Strahlung ist elementspezifisch und wird von Röntgenspektrometern oder mit Hilfe von Halbleiterdetektoren gemessen. Der Elektronenstrahl kann auf einen Bereich mit einem Durchmesser von 1-3 μm fokussiert werden [50].

Die verwendete EMPA der Firma JEOL vom Typ „JXA-8900 RL“ bietet zwei unterschiedliche Messmethoden des Röntgenspektrums: wellenlängendispersiv (WDS) und energiedispersiv (EDS).

Bei der EDS wird die Energie jedes eintreffenden Röntgenphotons in einem Halbleiterdetektor registriert. Durch die Absorption eines Röntgenphotons im Detektor entstehen Elektron-Loch-Paare, deren Anzahl proportional zur Energie des Photons ist. Die typische Energieauflösung eines EDX-Detektors liegt bei 120–140 eV [51].

Bei der WDS wird die emittierte Röntgenstrahlung durch Beugung an einem Kristall in ihre spektralen Bestandteile zerlegt. Das Spektrometer wird dabei immer auf eine bestimmte Wellenlänge eingestellt und die charakteristische Röntgenstrahlung analysiert. Für ein komplettes Spektrum müssen daher nacheinander verschiedene Wellenlängenbereiche abgefahren werden. Das Signal der charakteristischen Röntgenlinien ist proportional zum Anteil des jeweiligen Elements. Über einen Vergleich mit „Elementstandards“ (natürliche oder synthetische Proben bekannter Zusammensetzung) können so quantitative Aussagen über die chemische Verteilung gemacht werden [52].

2.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Auflösung mikroskopischer Darstellungen wird durch die wirksamen Beugungserscheinungen von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung bestimmt. Die lichtmikroskopische Auflösung ist daher auf etwa $0,5\ \mu\text{m}$ begrenzt. Durch Elektronenstrahlen mit kürzerer Wellenlänge lassen sich auch geringere Auflösungen abbilden. Bei Rasterelektronenmikroskopen trifft ein Elektronenstrahl mit einem Durchmesser von 1 nm bis 100 nm auf die Probe und „rastert“ diese zeilenförmig ab. Die Sekundärelektronen werden aufgefangen und können elektronisch als Videosignal dargestellt werden. Außerdem können Rückstreuелеktronen aufgenommen werden, deren Energie von der Schwere der Elemente abhängt. Damit können Kontrastbilder erstellt werden, die den Chemismus der zu untersuchenden Probe darstellen. Die beiden entscheidenden Faktoren für die „Helligkeit“ sind die Ordnungszahl und die Bindung. Schwere Elemente erscheinen heller als leichte, außerdem erscheinen Oxide dunkler als metallische Bindungen. Ein weiterer häufiger Einsatz des Rasterelektronenmikroskops ist die Aufnahme von energiedispersiven Spektren (EDX), die wiederum die chemische Zusammensetzung im $\langle\text{nm}\rangle$ -Bereich wiedergeben können [36, S. 376-382].

2.3.4 Mikroskopie

2.3.4.1 Heiz-/Kühlmikroskopie

Mit der Heiz-/Kühlmikroskopie (HKM) ist in dieser Arbeit eine polarisationsmikroskopische (Durchlicht-)Methode gemeint. Ferroelastische Domänen können durch unterschiedliche Ausrichtung der optischen Indikatrix mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops identifiziert werden. Dabei wird die transparente Probe unter Luftatmosphäre in eine Heiz-/Kühlzelle eingebracht, die sich auf dem Drehtisch eines Polarisationsmikroskops befindet. Die Kühlung erfolgt bei Temperaturen, die niedriger als Raumtemperatur liegen, mit flüssigem Stickstoff, bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur mit Wasser. Zum Heizen wird ein Widerstandsofen eingesetzt. Durch die Messung über einen Temperaturbereich können beim Auftreten von Änderungen in der Domänenstruktur Phasenübergänge ermittelt werden. Da es hier zu Hystereseeerscheinungen kommen kann, wird im gleichen Temperaturbereich immer sowohl die Heizrichtung als auch die Kühlrichtung betrachtet.

2.3.4.2 Doppelbrechungsanalyse

Je nach Kristallsystem sind anisotrope Kristalle entweder optisch einachsig und haben zwei Brechungsindizes (n_o und n_e) oder zweiachsig und haben drei Brechungsindizes (n_α , n_β und n_γ) [13]. Für die Phasenverschiebung δ ergibt sich

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (n_1 - n_2) \cdot d \quad (2.3)$$

mit: δ =optischer Winkel; λ =Wellenlänge des Lichts; n_1 und n_2 =Brechwerte der Halbachsen der Schnittellipse; d =Dicke des Kristalls

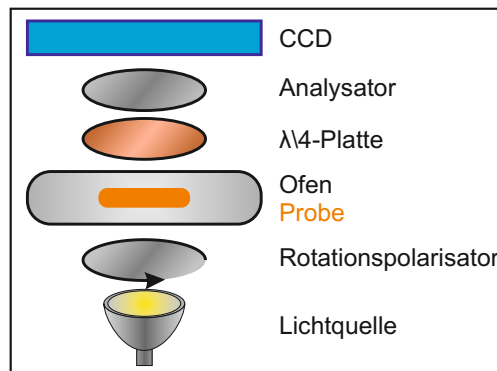


Abb. 2.10: Schematischer Aufbau der Metripol-Anlage [13]

Im METRIPOL Polarisationsystem [13] wird die Intensität I an jedem Punkt x, y des Präparats abhängig von der Position des Polarisators α aufgezeichnet.

$$I = \frac{1}{2} \cdot I_0 \cdot (1 + \sin(\delta) \cdot \sin(2\varphi - 2\alpha)) \quad (2.4)$$

I_0 = Intensität des unpolarisierten Lichts, $\sin(\delta)$ = optische Anisotropie, φ = Lage der Indikatrixhauptachse (in Bezug auf einen vordefinierten Nullpunkt), α = Position des Polarisators

2.3.5 Röntgenpulverdiffraktometrie

Röntgenmethoden in der Kristallographie nutzen den Wellenlängenbereich der Röntgenstrahlung aus, der sich in dem Größenordnungsbereich der Netzebenenabstände $\langle \text{\AA} \rangle$ befindet und damit in der Lage ist, durch Beugung Netzebenen abzubilden. Dazu muss die Bragg'sche Gleichung erfüllt sein:

$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.5)$$

mit: d_{hkl} = Netzebenenabstand, θ = Beugungswinkel, n = Ordnung, λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung

Das kann zum einen dadurch erreicht werden, dass ein Einkristall im Röntgenstrahl gedreht wird (Einkristallanalyse) oder durch ein feinkörniges Kristallpulver, bei dem die einzelnen Körner in zufällige Richtungen angeordnet sind [36, Kap.5].

Dazu wird ein Primärstrahl einer monochromatischen Röntgenstrahlung, in der Regel Cu-K_α oder Mo-K_α auf eine Pulverprobe (entweder in Transmissions- oder Reflexionsstellung) geschickt. Die Intensität der gebeugten/reflektierten Röntgenstrahlung wird dann winkelahängig (2θ bis 180°) von einem Szintillationszähler oder einer Image Plate (CCD) aufgenommen. Dabei ergibt sich ein spezifisches Peakmuster, dessen 2θ -Lagen d-Werten zugeordnet werden können. Die absolute Intensität hängt neben probenspezifischen Faktoren wie Absorption auch von Einflüssen wie Belichtungsdauer und Beschleunigungsspannung ab und sollte daher im Abgleich mit bekannten Daten relativ betrachtet werden [36, Kap.5].

2.3.6 Dichtebestimmung und Vickers-Härtebestimmung

Die Bestimmung der Dichte erfolgte an einer Mikrowaage vom Typ „Satorius MC1 Laboratory LC620P“ mit einer Ablesegenauigkeit von 0,001 g bei einem Auflagegewicht ≤ 100 g, bzw. einer Ablesegenauigkeit von 0,01 g bei einem Auflagegewicht > 100 g und dem Satorius Dichtebestimmungsset „YDK 01“. Die Dichte des Festkörpers wird in diesem Aufbau nach der Auftriebsmethode ermittelt. Dabei gilt folgende Formel [53]:

$$\rho = \frac{W_a \cdot (\rho_{fl} - \rho_a)}{K \cdot (W_a - W_{fl})} + \rho_a \quad (2.6)$$

mit: W_a =Gewicht des Festkörpers in Luft; W_{fl} =Gewicht des Festkörpers in der Flüssigkeit; ρ_a =Dichte der Luft ($=0,0012 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$); ρ_{fl} =Dichte der Flüssigkeit; K =Korrekturfaktor für den Auftrieb der eingetauchten Drähte ($=0,99983$)

Da es sich bei BNT und BNBT um wasserunlösliche Kristalle handelt, wurde für die Bestimmung destilliertes Wasser als Flüssigkeit verwendet. Zur Berechnung der Dichte des Festkörpers wurden dann drei Größen bestimmt:

Die Wassertemperatur und darüber ρ_{fl} ;

W_a , das Gewicht der Probe an Luft und

W_{fl} , das Gewicht der Probe in der Flüssigkeit.

Die Messungen wurden für jede Probe zehnmal durchgeführt und das arithmetische Mittel gebildet.

Die Bestimmung der Härte erfolgte nach der Methode von Vickers [54]. Verwendet wurde ein Mikrohärte-Tester MHT-10 der Firma Anton Paar Physica in Kombination mit einem Mikroskop Axioplan 2 der Firma Zeiss. Bei diesem für Metalle und Metalllegierungen entwickelten Verfahren wird eine pyramidenförmige Diamantspitze mit einer bestimmten Kraft über eine bestimmte Zeitdauer in den zu untersuchenden Probenkörper gedrückt und erzeugt dabei einen „Abdruck“. Die Eindringtiefe der Diamantspitze und damit die Umrissgröße des Abdrucks stehen im direkten Zusammenhang zur Härte des Probenmaterials. Die zwei Diagonalen des viereckigen Umrisses werden im Mikroskop vermessen und so die Vickershärte (HV in $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$) über folgende Formel errechnet [55].

$$HV = 1,8544 \cdot 10^3 \cdot \frac{F}{\left(\frac{d_1+d_2}{2}\right)^2} \quad (2.7)$$

mit: HV in $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$; F in p = Prüfkraft; d_1 und d_2 = Längen der Abdruckdiagonalen in μm

Da diese Methode die Probe mechanisch hoch beansprucht, eignet sie sich vor allem für plastisch verformbare Materialien. Bei kristallinen Materialien kann es bei dieser Art der mechanischen Beanspruchung zu Riss- und Bruchbildung kommen. Grundvoraussetzung für eine Härtemessung nach Vickers an kristallinen Materialien ist daher eine möglichst einschluss-, riss- und störungsfreie Probe mit einer glatten Oberfläche. An jeder Probe wurden 10 Abdrücke gemessen und das arithmetische Mittel gebildet.

2.4 Phasenbeziehungen in BNT und dessen Randsystemen

Im Phasenbereich TiO_2 - Bi_2O_3 - Na_2O sind bisher nur wenige Untersuchungen bezüglich des thermodynamischen Phasendiagramms gemacht worden. Die bisherigen Angaben hierzu in der Literatur sind zusammengefasst in Abb. 2.11 zu finden. Von den drei binären Randsystemen TiO_2 - Bi_2O_3 , TiO_2 - Na_2O und Bi_2O_3 - Na_2O ist das System TiO_2 - Na_2O bekannt [56]. Für das System TiO_2 - Bi_2O_3 liegen zwar im Bi_2O_3 -reichen Teil Ergebnisse vor, der für BNT interessantere TiO_2 -reiche Teil wurde allerdings ausgeklammert [57]. Zu dem System Bi_2O_3 - Na_2O fehlt bisher ein Phasendiagramm in der Literatur. Für das gesamte System TiO_2 - Bi_2O_3 - Na_2O wurde 2006 ein Phasenschnitt bei 1000 °C in der TiO_2 -reichen Ecke des Phasensystems (0-30 % Bi_2O_3 bzw. Na_2O) publiziert [58].

Es bleiben daher in diesem Phasensystem bisher noch viele Fragen offen.

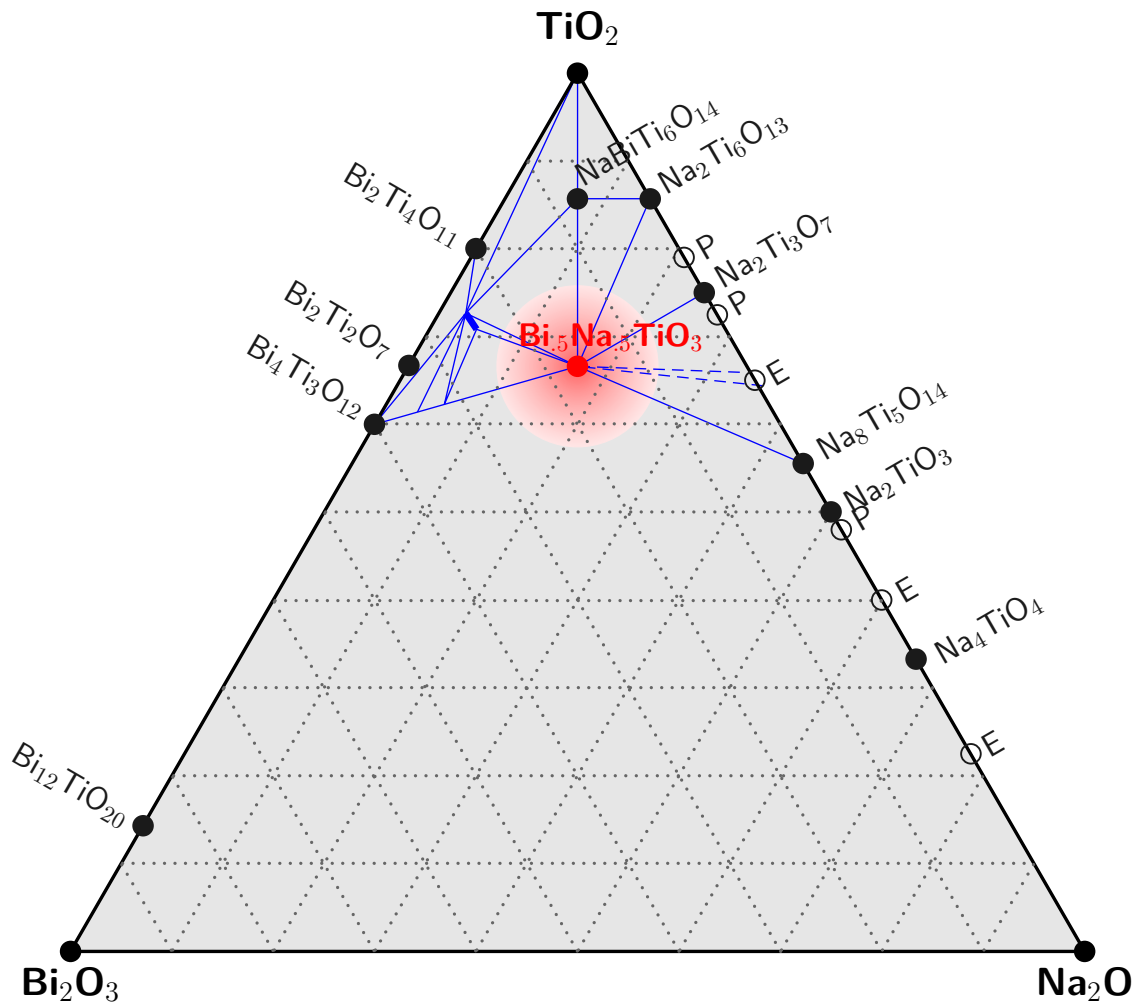


Abb. 2.11: Zusammenfassung der bekannten Phasenbedingungen zu BNT nach [56, 57, 58]

Kapitel 3

Ergebnisse

3.1 Kristallzüchtung

Um sich der Materialgruppe der Bi_2O_3 - Na_2O - TiO_2 - BaO - Perowskite zu nähern, wurden mehrere Kristallzüchtungsverfahren benutzt. Aus der Literatur war bekannt, dass sich BNT und BNBt nach verschiedenen Verfahren züchten lassen (siehe Abschnitt 1.1). Für die Einrichtung einer eigenen Züchtungsreihe standen zunächst Kleintiegeluntersuchungen im Vordergrund. Nach ersten Voruntersuchungen wurden dann TSSG-Versuche an Eigenbauanlagen (auf Kanthal-A1-Basis) des Instituts für Kristallographie der Universität zu Köln durchgeführt. Außerdem wurde an einer μ -PD Anlage des Leibniz-Instituts für Kristallzüchtung (IKZ)-Berlin die Kristallzüchtung von hochschmelzendem, stöchiometrischem BNT getestet.

3.1.1 Vorversuche, Kleintiegelversuche

Im Vorfeld zu den ersten TSSG-Versuchen und zu Beginn einer neuen Versuchsreihe wurden mehrere Versuchsreihen in 10 cm^3 -Platintiegeln durchgeführt.

Diese Vorgehensweise wurde aus mehreren Gründen ausgewählt: Zunächst konnte so getestet werden, ob bestimmte Verbindungen unter den gegebenen Züchtungsbedingungen überhaupt realisierbar sind. Empirisch konnten in diesen Versuchen auch erste Daten zu den Schmelzpunkten der jeweiligen Verbindung und zu möglichen Unterkühlungsbereichen gesammelt werden. Darüber hinaus konnte erstes Probenmaterial für die thermische Analyse und Röntgenpulveruntersuchungen gewonnen werden.

3.1.2 Top Seeded Solution Growth - Methode

Für die Zubereitung der Schmelzansätze wurden folgende Komponenten in den betreffenden Mengen eingewogen: Bi_2O_3 (Heck, electronic grade), Na_2CO_3 (Carl Roth GmbH, $\geq 99\%$), BaCO_3 (Alfa Aesar, 99.95 %) und TiO_2 (Aldrich Chemical Company, 99.9 %).

Für die meisten Versuche wurde ein Pt-Tiegel ($\varnothing = 35\text{ mm}$) verwendet und ein Ansatz von 100 g (nach Abzug des CO_2 -Anteils) eingewogen. Die Komponenten wurden dann im Achatmörser mechanisch homogenisiert und im Muffelofen auf 850°C erhitzt. Die Temperatur wurde für 4 bis 5 Stunden gehalten. Nach einem erneuten Homogenisierungsschritt fand der nächste Sinterschritt bei 1150°C statt, hier wurde die Temperatur mindestens 12 Stunden

gehalten. Da das Volumen des Pulvers wesentlich größer war als das Volumen der daraus resultierenden Schmelze, wurde das Pulver schrittweise im Nabertherm-Ofen bei 1290 °C eingeschmolzen. Bei einem 100 g Ansatz und einem Tiegel mit 35 mm Durchmesser waren dafür (je nach Sintergrad) zwei bis drei Schritte nötig. Der Ansatz wurde dann in den TSSG-Ofen überführt und ein „Homogenisierungsprogramm“ gestartet. Dabei wurde der Ofen innerhalb von 11 Stunden von Raumtemperatur auf 1100 °C und dann innerhalb einer Stunde auf 1270 °C erhitzt. Die Temperatur wurde nun 5 Stunden gehalten und danach innerhalb einer Stunde sukzessive auf die Züchtungstemperatur (T_z) abgesenkt. Im Anschluss an die Züchtung wurde der Ofen langsam, innerhalb von 24 Stunden, auf Raumtemperatur abgekühlt, um so eine Rissbildung im gewachsenen Kristall zu verhindern.

Für die „Großtiegel“-Versuche wurde ein Pt-Tiegel ($\varnothing = 50$ mm) mit einem Volumen von ca. 90 ml verwendet. Für diese Versuche betrug die Ansatzmenge 270 g.

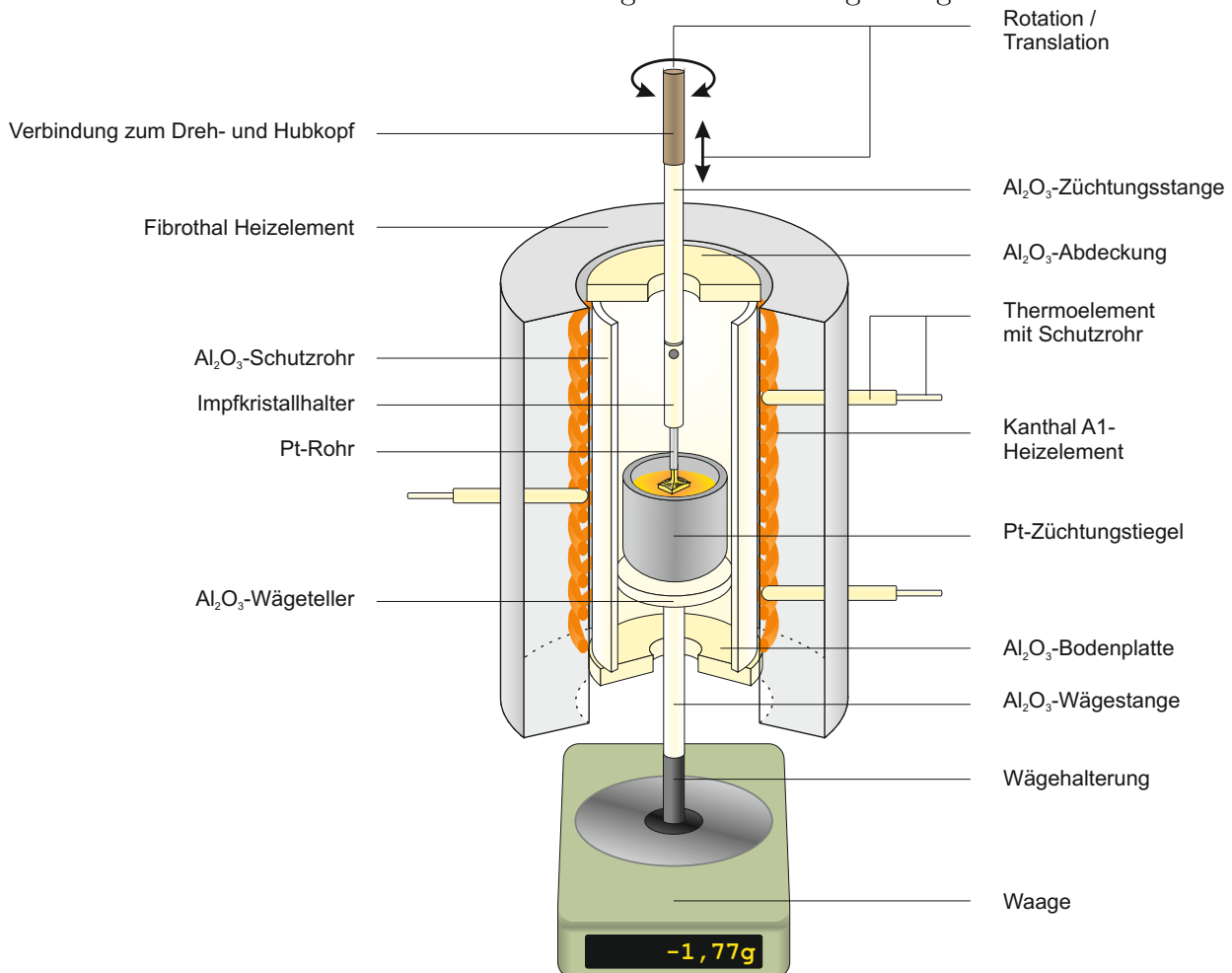


Abb. 3.1: Aufbau einer TSSG-Anlage

TSSG-Versuche wurden in unterschiedlichen Zusammensetzungen von $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ und $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ durchgeführt. Einen Überblick über die Versuche und Zusammensetzungen gibt Tab. 3.2

Nr.	Zusammensetzung		Flux*	Parameter				Dauer	Dimensionen
	BNT	BNBT /x _{Ba}		Rot. /U·min ⁻¹	Transl. /mm·d ⁻¹	T _z /°C	Abk. /K·d ⁻¹		
01		0.1	20	15		1240	10	21	30 x 20 x 10
02		0.1	20	15		1240	2	46	20 x 10 x 4
03		0.1	20	15	2	1240	2	22	
04		0.1	20	15	1	1242	2	45	13 x 16 x 4
05		0.1	20	15	1	1242	0,5	45	
06		0.1	20	15	1	1242		92	17 x 13,5 x 4
07		0.1	20	15	1	1242		92	7 x 5 x 4
08		0.1	20	15	1	1242		118	7 x 5 x 4
09		0.1	20	15	1	1243	0,5	143	17 x 15,3 x 4
10		0.055		15		1256		2	13,7 x 10,65 x 7,4
11		0.055		15	0,025	1257		5	
12		0.055		15	0,017	1257		4	11 x 11 x 5
13		0.055		15	0,05	1257		23	
14a		0.055		15	0,033	1259		20	
14b		0.055		15	0,05	1256		7	
14c		0.055		15		1255	3	16	
15a		0.055				1257		5	
15b		0.055				1258		3	
16		0.055				1258		7	11,3 x 11,3 x 5
17		0.055				1259		6	
18		0.055				1259	0,5	23	
19		0.055				1258	0,7	10	

Nr.	Zusammensetzung		Flux*	Parameter			Dauer	Dimensionen		
	BNT	BNBT		Rot.	Transl.	T _z			Abk.	ΔT**
		/x _{Ba}	%	/U·min ⁻¹	/mm·d ⁻¹	/°C	/K·d ⁻¹	/°C	/h	/mm ³
20		0.055				1258		-2	7	
21		0.055				1257		-3	10	ca. 12 x 10 x 4
22		0.055				1257		-3	3	
23		0.055 gr. T.***				1256		-3	6	34 x 24 x 10
24a		0.055 gr. T.***				1257		-2	7	
24b		0.055 gr. T.***				1252		-2	24	
25		0.07				1246		-2	11	10 x 11 x 5
26a		0.07				1244		-2	8	
26b		0.07				1242		-2	21	
27		0.07				1248		-2	24	
28		0.07				1247		-2	9	8 x 8 x 3
29		0.07				1247		-2	152	
30a	BNT		10			1265		-2	1	
30b	BNT		10			1266		-2	4	21 x 19 x 5
30c	BNT		10			1267		-2	7	25 x 7 x 2
31a	BNT		10			1267			1	
31b	BNT		10			1265			0,5	10 x 8 x 3
31c	BNT		10			1266	5	-2	6	20 x 16 x 3,5
32a	BNT		10			1267	5	-5	1	
32b	BNT		10			1264	5	-2	6	12 x 12 x 4
33	BNT		10			1266	5	-2	8	5 x 5 x 5
34	BNT		10			1262	5	-2	5	16 x 10 x 7

Nr.	Zusammensetzung		Flux*	Parameter					Dauer	Dimensionen
	BNT	BNBT / x_{Ba}		Rot. / $U \cdot \min^{-1}$	Transl. / $mm \cdot d^{-1}$	T_z / $^{\circ}C$	Abk. / $K \cdot d^{-1}$	ΔT^{**} / $^{\circ}C$		
35	BNT		10			1262	10	-2	4	6 x 6 x 3
36	BNT		10			1264	10	-2	7	23 x 26 x 7
37		0.15				1222	12	-2	29	14 x 10 x 4
38		0.15				1222	12	-2	10	7 x 7 x 4
12BT-K1		0.12				1226	12	-2	21	
39		0.2				1218	12	-2	20	6 x 6 x 4
40	BNT		10			1256	5	-2	23	
41a	BNT		10			1250	5	-2	11	6 x 6 x 3
41b	BNT		10			1249	1	-2	1,5	
41c	BNT		10			1248	5	-2	0,5	
41d	BNT		10			1248	12	-2	3	10 x 7 x 5

Tabelle 3.2: Auflistung aller TSSG-Züchtungsversuche, * Na_2O+BaO , ** Temperaturdifferenz der unteren Heizzone, *** großer Tiegel ($\varnothing = 50$ mm)

Alle Züchtungsversuche wurden an einer 3-Zonen-Kanthal A1-Anlage mit Tiegelwägung durchgeführt. Die Temperatur jeder Zone wurde über jeweils einen Eurotherm-Regler gesteuert. Die Temperaturen der Zonen wurden über Thermoelemente bestimmt, die in Korundschutzröhrchen mittig in jeder Zone zwischen den Heizwicklungen platziert waren. Die Stromstärke der Zonen wurde über Transformatoren vorgegeben (obere und untere Zone 16 A, mittlere Zone 24 A). Der Züchtungssofen verfügte darüber hinaus über eine Rotations- und eine Translationseinheit, die bei manchen Versuchen (siehe Tab. 3.2) getrennt oder in Kombination eingesetzt wurden. Über eine Waage der Firma Satorius konnte das Gewicht des Züchtungstiegels mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ g während der Züchtung abgelesen werden. Dies geschah zunächst manuell (V1–V29). Ab Versuch 30 wurde eine Möglichkeit nachgerüstet, das Signal digital auszulesen und über die Software LabVIEW™ zu verarbeiten (V30a–V41), wodurch eine kontinuierliche Aufzeichnung des Wägeverlaufs möglich wurde. Da die Phasendiagramme von BNT und BNBT bisher zum größten Teil unerforscht sind, mussten die Züchtungsparameter für die verschiedenen Zusammensetzungen empirisch gefunden werden.

Da die Züchtungstemperaturen (T_z) für BNBT niedriger liegen als bei BNT, wurden als erste Experimente BNBT-Züchtungen vorgenommen. Im Folgenden sind jeweils einige Ergebnisse der verschiedenen TSSG-Versuchsreihen (nach aufsteigendem Ba-Gehalt, beginnend mit $x_{Ba} = 0$) zusammengestellt.

I.) **BNT** – Da der Schmelzpunkt von BNT mit 1291 °C (Abschnitt 3.2.1) höher liegt als die Maximaltemperatur der zur Verfügung stehenden TSSG-Anlagen, wurde mit einem Überschuss von 10 % Bi_2O_3 und 10 % Na_2O gearbeitet.

Da BNT höher schmelzend ist als BNBT und um eine Kontamination mit Ba auszuschließen, konnte BNBT nicht als Impfmaterial verwendet werden. Der erste Versuch dieser Reihe fand daher durch Spontankristallisation am Pt-Draht statt. BNT wächst polykristallin, radial vom Pt-Draht ausgehend. Das Material ist klar, aber relativ flach gewachsen und bietet wenige große indizierbare Flächen.

Im nächsten Versuch aus dem gleichen Ansatz wurde nochmals der Pt-Draht zum Animpfen benutzt. Das Ergebnis ist abermals ein polykristallines Aggregat, das diesmal aber klare, einkristalline Bereiche aufweist.

Für den folgenden Schritt konnte nun ein Impfkristall mit $\langle 001 \rangle_{\text{kub}}$ -Züchtungsrichtung präpariert werden. Der gewachsene Kristall ist von vielen Einschlüssen durchsetzt und hat beim Abkühlen einen großen Riss erlitten.

Durch eine optimierte Politur der Animpffläche und Anpassung der Abkühlrate auf $5 \text{ K} \cdot \text{d}^{-1}$ konnte ein großer, klarer BNT-Einkristall gezüchtet werden, der in der Breite annähernd maximalen Ausmaße (siehe Tab. 3.2, Versuch 31c) bei dem verwendeten Tiegel ($\varnothing = 35 \text{ mm}$) erreicht.

Als letzte Stufe dieser Züchtungsreihe wurde versucht, durch eine stärkere Unterkühlung der Schmelze das „Tiefenwachstum“ (das Volumen des Kristalls) zu fördern. Leider treten dabei immer wieder schnellwachsende Fremdkristallite auf, die den wachsenden Kristall förmlich verdrängen.

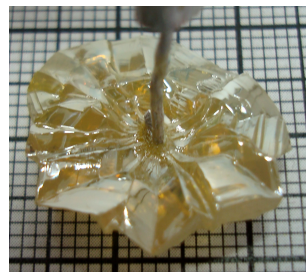


Abb. 3.2: Versuch 30b



Abb. 3.3: Versuch 30c



Abb. 3.4: Versuch 31a



Abb. 3.5: Versuch 31c



Abb. 3.6: Versuch 34

Tabelle 3.3: TSSG-Kristalle, BNT

II.) **BNBT** – Zur Züchtung der morphotropen Phase mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0.055$ (stöchiometrische Einwaage)

Der erste Züchtungsversuch erfolgte mit einem ca. 5 °C niedriger schmelzenden BNBT-Impfkristall aus der Versuchsreihe mit 10 %-Ba in der Schmelze. Der Schmelzansatz musste daher stark unterkühlt werden. In Folge dessen ist das Produkt polykristallin. Jedoch war genug Material vorhanden, um einen neuen Keim vorzubereiten.

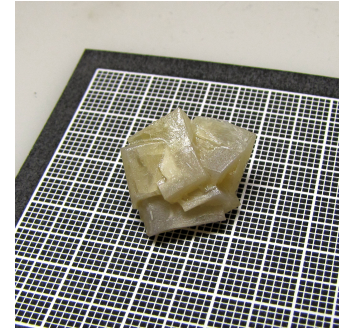


Abb. 3.7: Versuch 10

In den folgenden Versuchen wurde mit verschiedenen Kombinationen aus Translations- und Abkühlrate experimentiert, um größere Kristallvolumina zu erhalten. Leider führte dies am Ende zu dendritischem Wachstum.

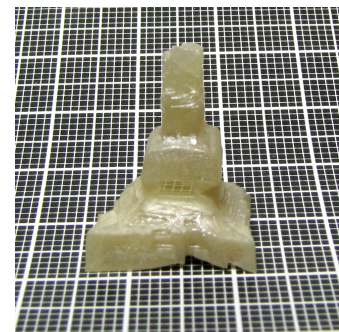


Abb. 3.8: Versuch 11

Auch wenn im nächsten Versuch das dendritische Wachstum kontrolliert werden konnte, war die Durchmesserkontrolle ohne Einsicht in den Ofen schwierig. Es traten vermehrt Einschlüsse im Kristall auf.

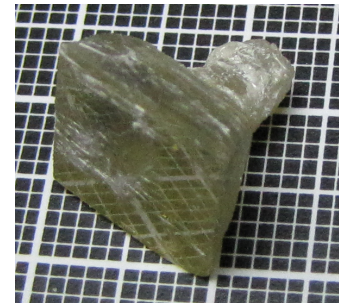


Abb. 3.9: Versuch 12

Die besten Kristallzüchtungsergebnisse wurden letztendlich ohne Rotation und Translation, nur durch Ausnutzung der Verdampfung der volatilen Komponenten und mit geeigneter Unterkühlung erzielt.

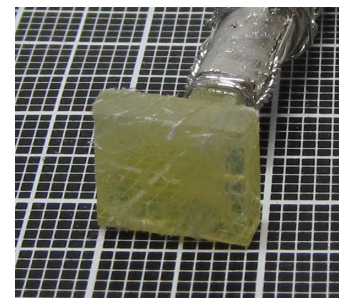


Abb. 3.10: Versuch 20

Tabelle 3.4: TSSG-Kristalle, BNBT $x_{Ba}^{Schmelze} = 0.055$

III.) **BNBT** – mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0.055$ (stöchiometrische Einwaage) im großen ($\varnothing = 50$ mm) Tiegel

Ein weiterer Versuch größere Kristallvolumina zu erhalten, wurde durch den Einsatz größerer Tiegeldurchmesser unternommen. Es kommt jedoch schon bei geringer Unterkühlung der Schmelze sehr schnell zur Bildung von „Fremdkristalliten“, die dem Kristallwachstum entgegen wirkt. Außerdem kommt es auch oft zur Anhaftung dieser Kristallite an den Kristall und somit zum Abbruch des Versuchs.

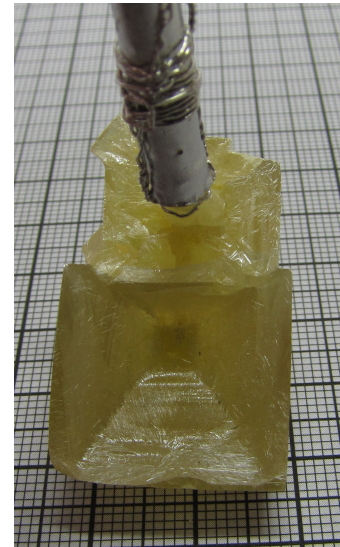


Abb. 3.11: Versuch 23

Eine geringfügig größere Unterkühlung führt allerdings direkt zu einem „dendritischem“ Wachstum und damit auch zum Versuchsabbruch. Der Einsatz eines größeren Züchtungstiegels stellt sich daher für BNBT als ungeeignet heraus.

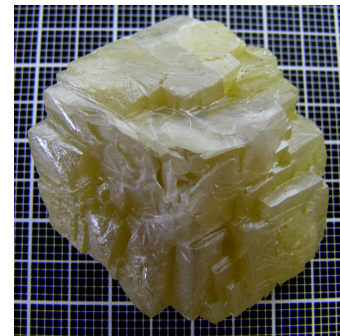
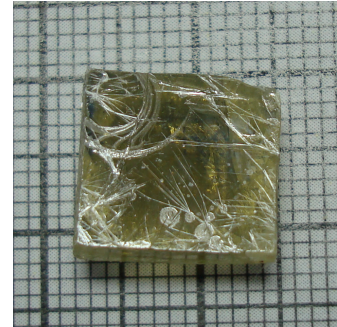


Abb. 3.12: Versuch 24

Tabelle 3.5: TSSG-Kristalle, BNBT $x_{Ba}^{Schmelze} = 0.055$; ($\varnothing = 50$ mm-Tiegel)

IV.) BNBT – mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0.07$ (stöchiometrische Einwaage)

Bei höheren Ba-Gehalten in der Schmelze zeigt sich, dass längere Homogenisierungszeiten (Schmelzkonvektion) nötig sind. Die dunkle Färbung ist auf eine Bi-verarmte und Ba-angereicherte Oberflächenschmelze zurückzuführen (siehe auch Tab. 3.9).

**Abb. 3.13:** Versuch 25

Mit längeren Homogenisierungszeiten können aber auch bei höheren Bariumgehalten klare, homogene Kristalle gezüchtet werden.

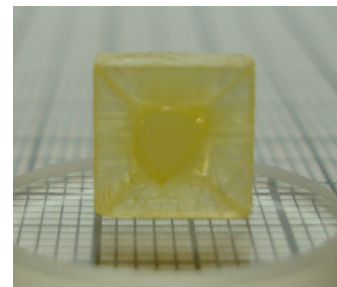
**Abb. 3.14:** Versuch 28

Tabelle 3.6: TSSG-Kristalle, BNBT $x_{Ba}^{Schmelze} = 0.07$

V.) **BNBT** – mit 10 % Na_2O und 10 % BaO Überschuss und $x_{\text{Ba}}^{\text{Schmelze}} = 0.1$

Der erste Züchtungsversuch von BNBT ($x_{\text{Ba}} = 0,1$) erfolgte über Spontankristallisation am Platindraht. Es wächst ein polykristallines Aggregat, an dem mehrere einkristalline Bereiche mit $\langle 001 \rangle_{\text{kub}}$ -Flächen auftreten. Entsprechend wurde ein möglichst klarer Bereich des Kristalls ausgewählt und als nächster Impfkristall präpariert.



Abb. 3.15: Versuch 1

Im zweiten Schritt wurde nun eine $\langle 001 \rangle_{\text{kub}}$ -Fläche als Züchtungsrichtung vorgegeben. Der gewachsene Kristall ist sehr trübe, auch hier haben sich polykristalline Verwachsungen ausgebildet. Allerdings ist das typische tafelige Wachstum, das BNBT bei einer $[001]$ -Impfkristallvorgabe zeigt, schon deutlich sichtbar.



Abb. 3.16: Versuch 2

Durch erneute Keimselektion kann das Züchtungsergebnis weiter verbessert werden. Auch wenn die Unterseite des Kristalls noch stark gestört und verwachsen erscheint, zeigen sich nun an den Seitenflächen klare Bereiche, die sich für erste optische Untersuchungen am Polarisationsmikroskop eignen.

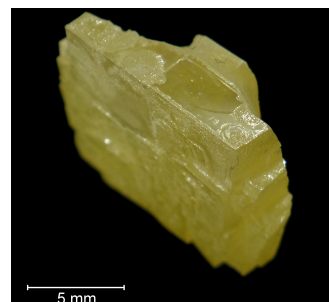


Abb. 3.17: Versuch 4

Im nächsten Versuch wurde die Ofentemperatur konstant gehalten. Der Züchtungsfortschritt erfolgte nur über den Abbau der Unterkühlung und die durch Verdampfung hervorgerufene Konzentrationsänderung der Schmelze. Der gewachsene Kristall zeigt nur noch vom Impfkristall ausgehende, nadelförmige Einschlüsse. Auffällig ist das konkave Wachstum der unteren Seite des Kristalls. Außerdem kann man deutlich die thermische Beanspruchung des Impfkristalls im Kontaktbereich mit dem Befestigungsdraht erkennen (Einschnürung).

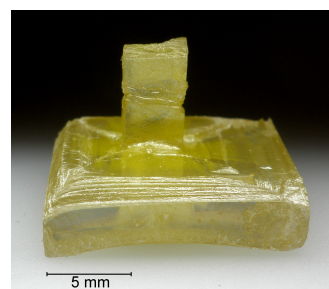


Abb. 3.18: Versuch 6

Im letzten Versuch dieser Züchtungsreihe wurde eine thermische Differenz von -2 K in der unteren Zone eingestellt und mit einer geringen Rate von $0,5\text{ K}\cdot\text{d}^{-1}$ abgekühlt. Ein konkaves Wachstum an der unteren Fläche konnte so verhindert werden. Es wuchs ein in großen Bereichen klarer, tafeliger Kristall mit $\langle 001 \rangle_{\text{kub}}$ -Morphologie.

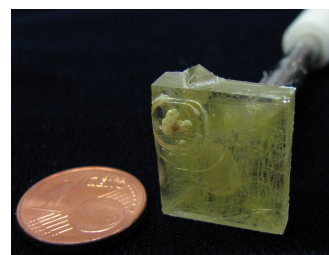


Abb. 3.19: Versuch 9

Tabelle 3.7: TSSG-Kristalle, BNBT $x_{\text{Ba}}^{\text{Schmelze}} = 0.1$

VI.) BNBT – mit $x_{Ba}^{Schmelze} > 0.1$ (stöchiometrische Einwaage)

Abschließend wurden noch Versuche mit einem Ba-Gehalt $> 10\%$ durchgeführt. Schon bei 12% Ba in der Schmelze sind deutlich mehr nadelförmige Aufwachsungen am Kristall zu sehen.



Abb. 3.20: Versuch 12BT-K1

Bei 15% Ba ist eine deutlichere Gelbfärbung erkennbar. Es ist außerdem auffällig, dass vom Impfkristall ausgehend sehr viele Einschlüsse in den Kristall einwachsen.

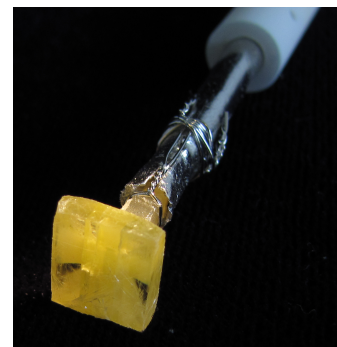


Abb. 3.21: Versuch 37

Bei 20% Ba merkt man deutlich, dass trotz längerer Züchtungsdauer nur kleine Volumina erhalten werden können, auch hier sind sehr viele Fremdaufwachsungen der nadelförmigen Kristallphase (siehe auch Seite 52 - 55) zu registrieren.

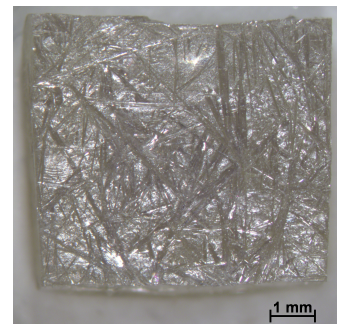


Abb. 3.22: Versuch 39

Tabelle 3.8: TSSG-Kristalle, BNBT $x_{Ba}^{Schmelze} > 0.1$

Wägeprotokolle, BNBT mit 10 % Na₂O und 10 % BaO Überschuss, $x_{Ba}^{Schmelze} = 0.1$:

Wie zuvor erwähnt (Seite 24), wurden die ersten Wägeprotokolle noch manuell erfasst. Die Messpunktdichte ist daher sehr gering. Obwohl alle im rechten Diagramm gezeigten Versuche mit der gleichen Schmelzzusammensetzung durchgeführt wurden, gibt es gravierende Unterschiede im Kurvenverlauf.

Bei V7, ändert sich die Steigung kaum, die Abnahme des Wägesignals ist nur in der Evaporation der volatilen Komponenten begründet. Aus der Steigung der Geraden kann eine „Verdampfungskonstante“ von $K_{Verd} \approx 30 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ bestimmt werden.

Es ist zu erkennen, dass alle anderen Versuche dieser Zusammensetzung in der „Startphase“ ebenfalls mit K_{Verd} beginnen, bevor es zur Kristallisation kommt. Bei V2 und V5 wurde direkt zu Beginn der Züchtung eine Abkühlrate von $2 \text{ K} \cdot \text{d}^{-1}$ bzw. $0,5 \text{ K} \cdot \text{d}^{-1}$ eingestellt. Die Kristallisation beginnt nach wenigen Stunden. Bei V9 wurde mit der Abkühlung ($0,5 \text{ K} \cdot \text{d}^{-1}$) erst nach 48 Stunden begonnen, die Kristallisation erfolgt dementsprechend später.

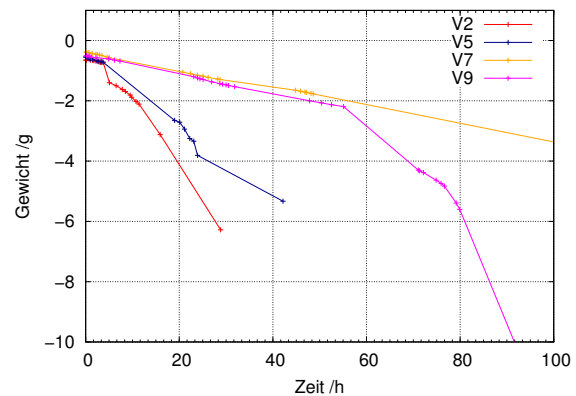


Abb. 3.23: Wägeprotokolle V2, V5, V7 und V9

Wägeprotokolle, BNBT mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0.055$:

In V10 wurde die Verdampfungskonstante für die neue Zusammensetzung bestimmt. $K_{Verd} \approx 34 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$.

Obwohl keine von null abweichende Abkühlrate eingestellt wurde, ist die Kristallisationsrate in V11 und V12 sehr hoch (steiler Anstieg der Wägekurve). Auch bei nur geringer Unterkühlung scheint die verdampfungsbedingte Konzentrationsänderung einen so großen Einfluss auf das Kristallwachstum zu haben, dass eine längere Versuchsdauer und damit die Züchtung größerer Kristalle (wie in V9), nicht möglich ist. V13 und V18 zeigen darüber hinaus das Problem der spontanen „Impfkristallverluste“, dessen Ursachen später noch diskutiert werden.

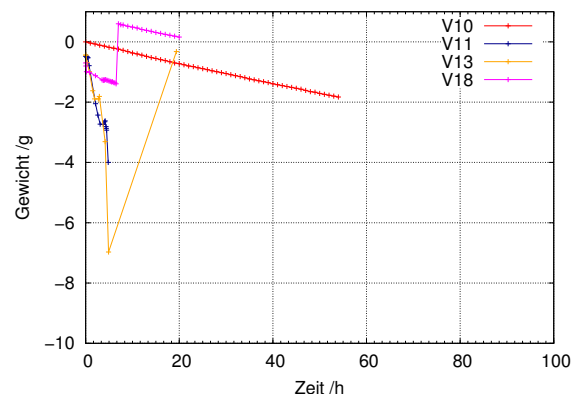


Abb. 3.24: Wägeprotokolle V10, V11, V13 und V18

Wägeprotokolle, BNT/BNBT, verschiedene Zusammensetzungen:

V24 wurde mit einem großen Platintiegel durchgeführt (siehe Abb. 3.4). Es tritt dendritisches Wachstum auf, das zu einem spontanen Massenzuwachs führt. In der Messkurve V25 spiegelt sich das Problem der Fremdkristallite wieder. Nach ca. 6,5 Stunden kommt es durch Anhaftung von Fremdkristalliten zu einer plötzlichen Änderung des Gewichts; das Tiegelgewicht nimmt ab. Kurz darauf fängt das Gewicht an zu schwanken; der Versuch wird unkontrollierbar.

Bei V30c wird das Wägesignal zum ersten Mal kontinuierlich aufgenommen. Dieser Versuch mit BNT wurde mit einem Platindraht angeimpft, die Kristallisationsrate ist verhältnismäßig gering.

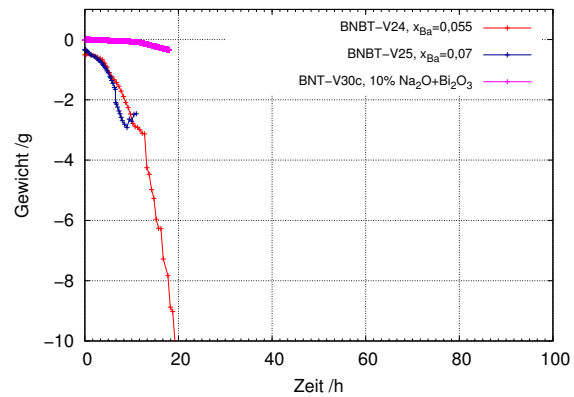


Abb. 3.25: Wägeprotokolle V24, V25 und V30

Wägeprotokolle, BNT/BNBT, verschiedene Zusammensetzungen:

Die Kristallzüchtung von BNT findet bei 1264-1265 °C und damit am oberen Temperaturlimit der Kanthal-A1-Anlage (1275 °C) statt. Die Belastung der Heizwicklungen ist sehr hoch und die Temperaturschwankungen durch Regelfehler werden größer. In V31a (in Abb. 3.27 vergrößert dargestellt) spiegeln sich diese Schwankungen wider. Nach der Animpfphase scheinen Impfkristall und Schmelze zunächst im Gleichgewicht zu sein. Nach ca. 20 Minuten kommt es allerdings zu einer Gewichtszunahme. Das Wägesignal schwankt danach periodisch zwischen Schmelz- und Kristallisierungssignal. Bei BNT ist daher eine von null verschiedene Abkühlrate notwendig, um Temperaturschwankungen entgegenzuwirken.

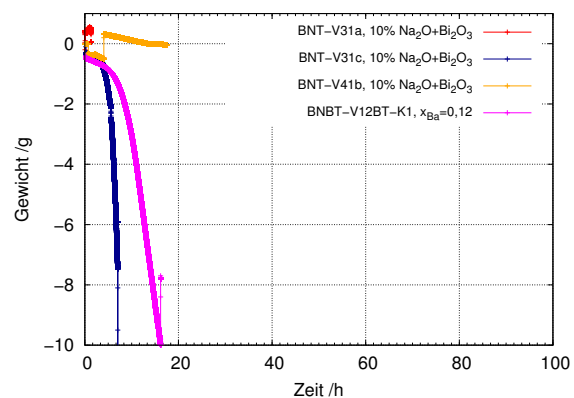


Abb. 3.26: Wägeprotokolle V31a, V31c, V41b und V12BT-K1

In V31c wurde daher eine Abkühlrate von $5\text{ K}\cdot\text{d}^{-1}$ angewendet. Das Ergebnis ist ein glatter (fast exponentialer) Wägeverlauf. Dieses Verhalten lässt sich bei gleicher Abkühlrate auch auf BNBT übertragen (V12BT-K1). Die Verdampfungskonstante für BNT wurde schließlich in V41b ermittelt, $K_{\text{Verd}} \approx 34\text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$.

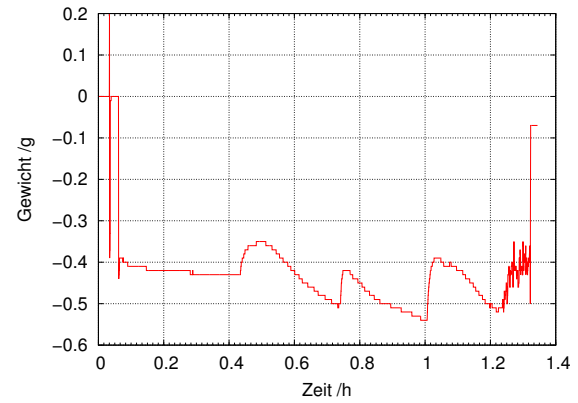


Abb. 3.27: Wägeprotokolle V31a (vergrößerte Darstellung)

3.1.3 Micro Pulling Down

Es wurden verschiedene Versuchsreihen mit BNT und BNBT an der μ PD-Anlage des Instituts für Kristallzüchtung in Berlin durchgeführt. Als erste Zusammensetzung wurde **stöchiometrisches BNT** ausgewählt. Da noch kein Impfkristallmaterial vorhanden war, wurden die ersten Züchtungsversuche nur mit einem Platindraht als Impfvorgabe durchgeführt.

Der Ablauf des Züchtungsversuchs ist in Abb. 3.28–3.33 dargestellt und in verschiedene Phasen unterteilt. Beim Start der Züchtung wird das Pulver über den Schmelzpunkt der Substanz „überhitzt“, so dass durch Schmelzkonvektion eine Durchmischung stattfinden kann. Ist der Ansatz vollständig aufgeschmolzen, tritt die Schmelze an der unteren Spitze des Tiegels aus. Der Platindraht wird nun langsam an die Schmelze geführt, bis diese durch Adhäsion am Draht anhaftet (Abb. 3.29). Die Schmelze wird nun am Platindraht aus dem Tiegel nach unten in den kälteren Bereich der μ PD-Anlage gezogen und beginnt zu erstarren (Abb. 3.29). Ein Problem der μ PD-Züchtung kann die Benetzbarkeit der Schmelze auf dem Tiegelmaterial darstellen. Bei einer hohen Benetzbarkeit kann sich auf dem Tiegelmaterial ein Überzug bilden, der zur Verbreiterung des Faserdurchmessers führt (vgl. Abb. 3.31 und 3.32). Da dieser Durchmesser auch von der „Auflast der Schmelzreserviors“ abhängt, müssen bei fortschreitendem Züchtungsverlauf die Generatorleistung und die Ziehrate kontinuierlich angepasst werden, um die Höhe der Schmelzzone zu kontrollieren und den Faserdurchmesser konstant zu halten. Bei einem optimalen Verlauf des Experiments kann der Tiegel bis zum vollständigen Verbrauch des Schmelzreservoirs „leergezogen“ werden.



Abb. 3.28: Aufwärmphase

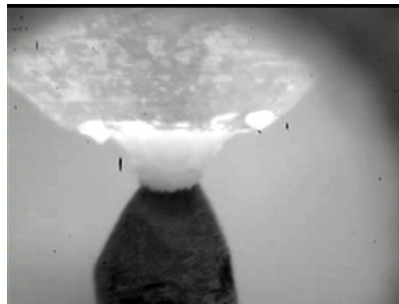


Abb. 3.29: Animpfphase

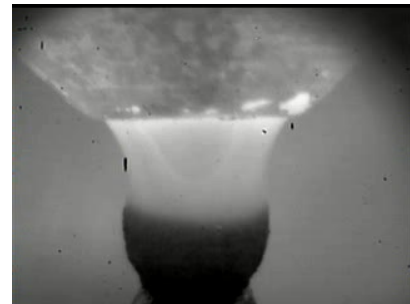


Abb. 3.30: Züchtungsphase

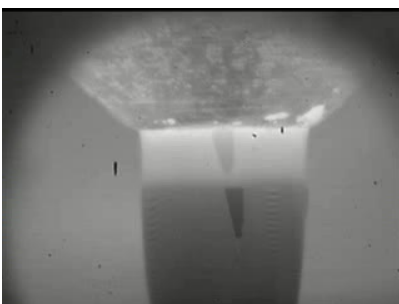


Abb. 3.31: Schmelzzone stabil

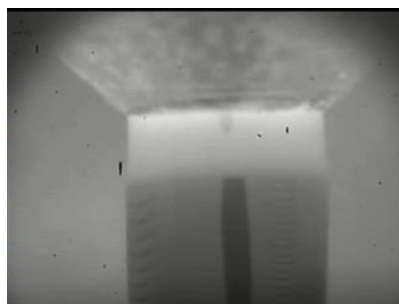


Abb. 3.32: Facetten sichtbar



Abb. 3.33: Endphase

Unter dem Binokular ist deutlich eine „Facettenbildung“ erkennbar (Abb. 3.34), die auf eine Verkipfung einer Vorzugsrichtung bei dem Wachstum am Platindraht hindeuten könnte.

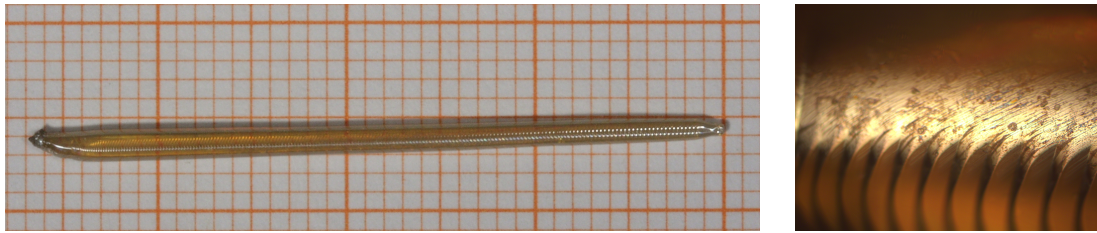


Abb. 3.34: BNT μ PD-Kristall mit Rippeln

Die zweite Versuchsreihe wurde ebenfalls mit **BNT als stöchiometrische Einwaage** durchgeführt; diesmal dienten BNBT-Impfkristalle als Vorgabe in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Das Ergebnis war eine ca. 30 cm lange Faser, die beim Herausnehmen aus der μ PD-Apparatur in drei Stücke zerbrochen ist (Abb. 3.35):

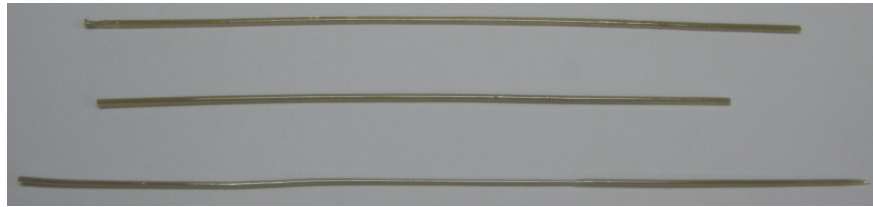
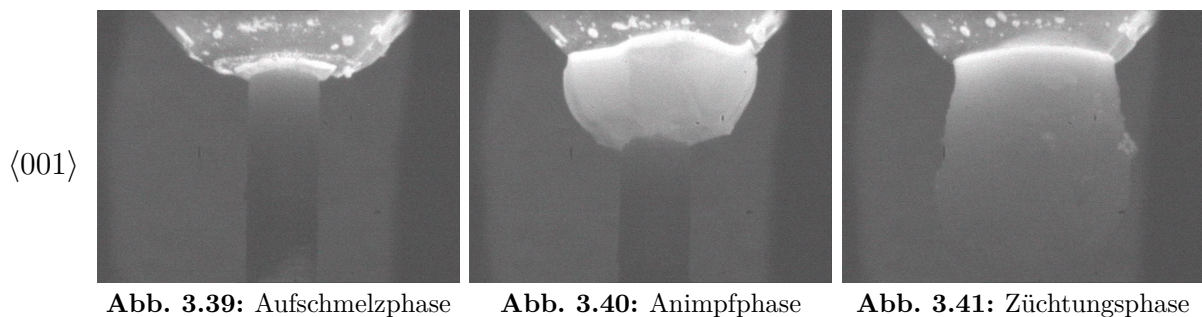
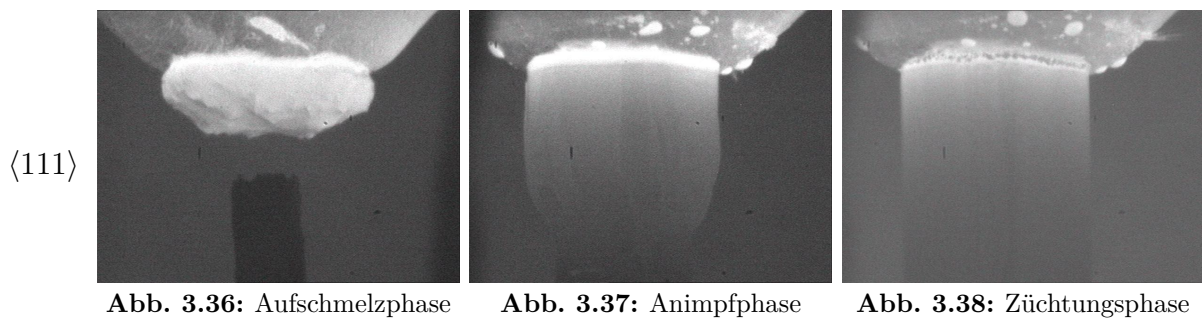


Abb. 3.35: BNT μ PD-Kristall, Faser in 3 Bruchstücken

In der dritten Versuchsreihe war das Ausgangsmaterial **BNBT mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,055$** . Als Impfkristall diente BNT in $\langle 111 \rangle$ - (Abb. 3.36 bis 3.38) und $\langle 001 \rangle$ -Richtung (Abb. 3.39 bis 3.41):



Die Durchführung der Versuche gestaltet sich schwieriger als bei BNT. Zunächst zeigt die Schmelzoberfläche gewisse „Unregelmäßigkeiten“ (Abb. 3.36), die auf Inhomogenitäten oder Ausscheidungen hindeutet. Außerdem kommt es immer wieder zu einer „Bläschenbildung“ in der Schmelzzone (\rightarrow Entweichen einer Gasphase, Abb. 3.38). Darüber hinaus scheint die Benetzbarkeit der Schmelze höher zu sein (Abb. 3.40), so dass die Schmelzzone niedriger gehalten werden muss (\rightarrow geringere Unterkühlung).

In der vierten Versuchsreihe wurde **BNT mit $\langle 001 \rangle$ -Impfkristallvorgabe** gezüchtet. Es ist gut zu sehen, dass sich an der wachsenden Faser Facetten ausbilden (Abb. 3.43). Durch den leicht schrägen Animpfungswinkel kommt es im Verlauf des Versuchs zu einer leichten „Verkipfung“ der Züchtungsrichtung, so dass sich auch hier Facetten ausbilden (Abb. 3.44).

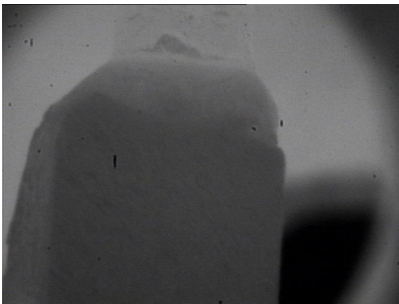


Abb. 3.42: Aufschmelzphase

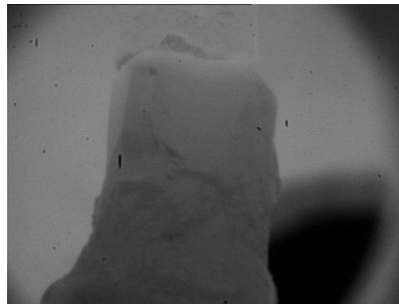


Abb. 3.43: Animpfphase

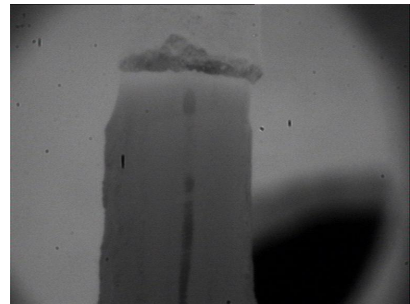


Abb. 3.44: Züchtungsphase

3.2 Analytische Ergebnisse

3.2.1 Differential Scanning Calorimetrie-/ Wärmekapazität

Ziel der Differential Scanning Calorimetrie (DSC)-Untersuchungen in dieser Arbeit war es festzustellen, ob BNT und BNBT kongruent oder inkongruent schmelzen und welche Unterschiede es zwischen den beiden Phasen gibt. Außerdem sollte untersucht werden, wie sich das Schmelzverhalten von BNBT bei einer Verschiebung des Ba-Gehaltes ändert.

Ein weiterer wichtiger Punkt, den es zu beantworten galt, war, wie sich die Evaporation von Bi_2O_3 und Na_2O auf das Kristallwachstum auswirkt. Um die Frage zu beantworten, in welchen Grenzen (zeitlich und im Sinne der Zusammensetzung) eine Kristallzüchtung sinnvoll ist und wie sich ein geeigneter „Eigenflux“ aus Bi_2O_3 und Na_2O für BNT und verschiedenen x_{Ba} von BNBT zusammensetzen sollte, ist neben den DSC-Daten auch die Betrachtung der TGA-Daten von großer Bedeutung.

Außerdem soll in diesem Kapitel auch auf die vorhandenen Phasenübergänge eingegangen werden und die Frage geklärt werden, ob diese durch DSC- oder c_p -Messungen identifizierbar sind. Insbesondere sollen diese Fragen auch für die Zusammensetzung im Bereich der morphotropen Phasengrenze untersucht werden.

Die DSC-Untersuchungen wurden mit einer NETZSCH STA 449C thermischen Analyse Apparatur durchgeführt. Pt/Rh-Tiegel befüllt mit 5-6 mg Probenmenge befanden sich im Sauerstofffluss von $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Heizrate betrug $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, um einen gleichmäßigen Heizverlauf zu gewährleisten.

I. BNT:

BNT zeigt im ersten Heizdurchgang einen scharfen Schmelzpeak (Breite bei 37 %: 5,3 K). Der extrapolierte Onset und damit die Schmelztemperatur T_f liegt bei 1291 °C. In der darauf folgenden Abkühlung beginnt die Erstarrung der Schmelze ohne große Unterkühlung bei 1282 °C. Es deutet daher alles darauf hin, dass die Substanz kongruent schmilzt.

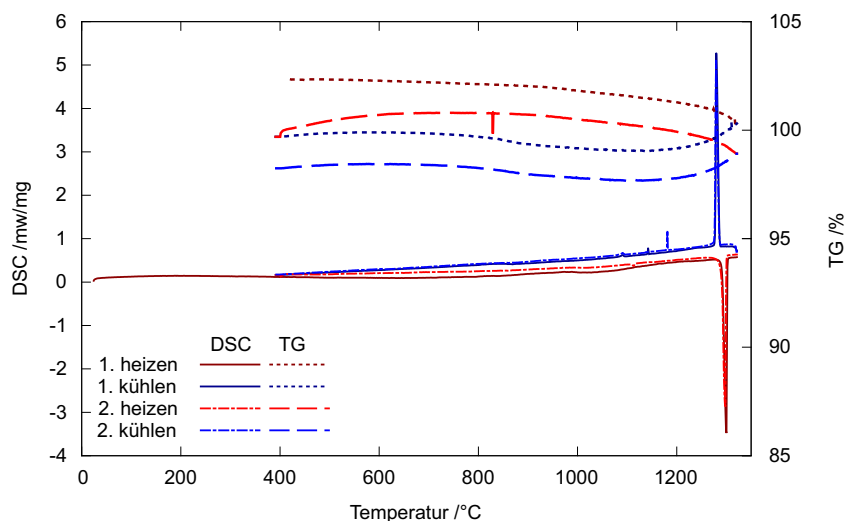


Abb. 3.45: DSC-Kurve; BNT-stöchiometrisch

Das TG-Signal zeigt, dass während dieses Heiz-/Kühlzyklusses bis 1310 °C ca. 3 % der Probenmenge verdampft.

Beim zweiten Heizdurchgang erscheint dann ein schwacher zusätzlicher Peak bei ca. 1111 °C, wahrscheinlich durch die Verdampfung der flüchtigen Komponenten und die damit zusammenhängende Änderung der Zusammensetzung. Dieser Peak könnte darauf hindeuten, dass die neue Zusammensetzung nicht mehr kongruent schmilzt.

Auffälligkeiten, die auf die Bereiche der Phasenumwandlungen hindeuten, sind im DSC-Diagramm nicht zu finden.

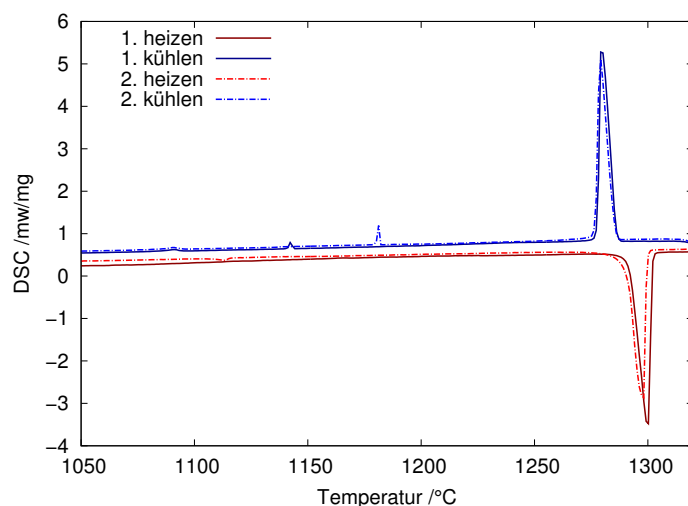


Abb. 3.46: BNT-stöchiometrisch; Ausschnitt von 1050-1320 °C

Die Abb. 3.46 und 3.47 zeigen einen Ausschnitt der DSC-Messungen im Bereich von 1050 bis 1350 °C. In den Kühlmessungen (siehe Abb. 3.46) tritt dabei zusätzlich zum Hauptpeak ein weiterer exotermischer Peak auf. Die Peakhöhe und -temperatur nimmt im zweiten Zyklus zu. Abb. 3.47 zeigt einen Vergleich der ersten und zweiten Heizkurve. Im zweiten Heizen tritt ein zusätzlicher Peak bei ca. 1111 °C auf.

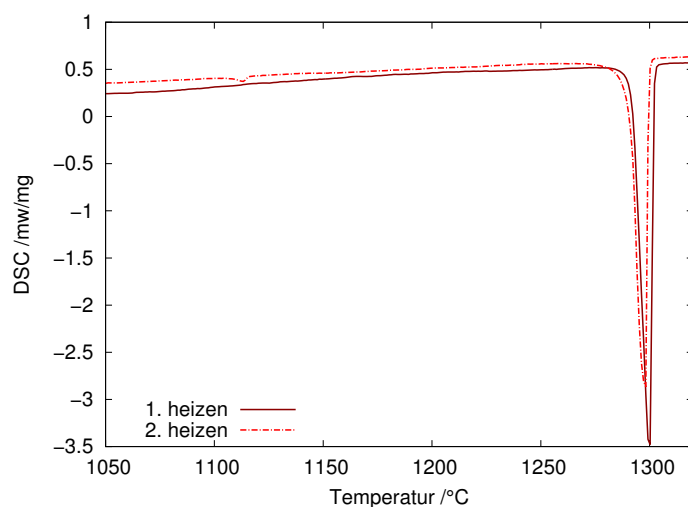
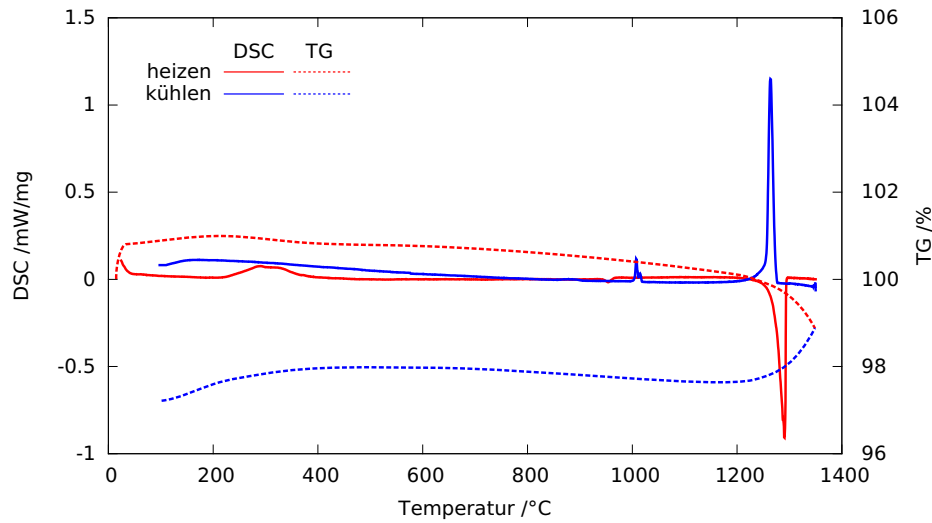
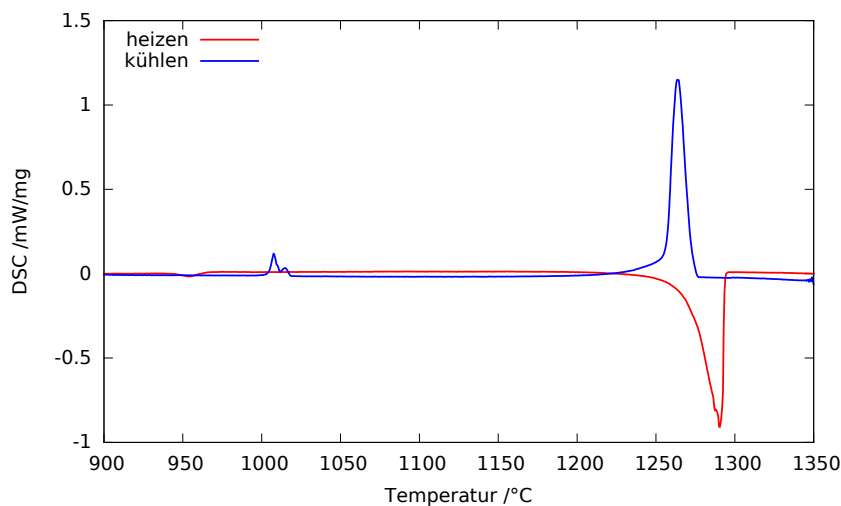
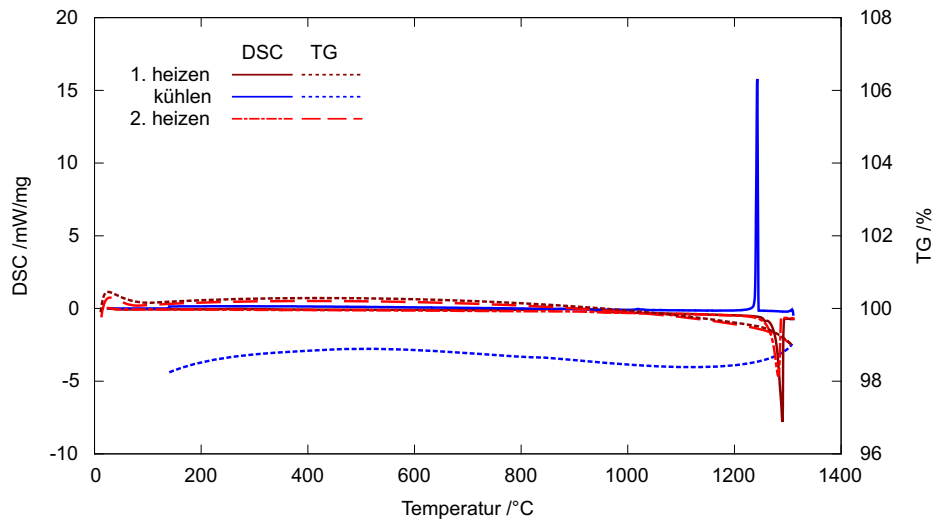
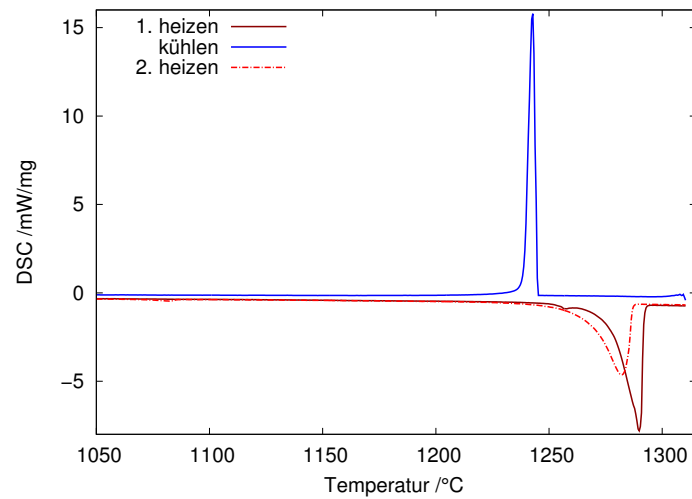
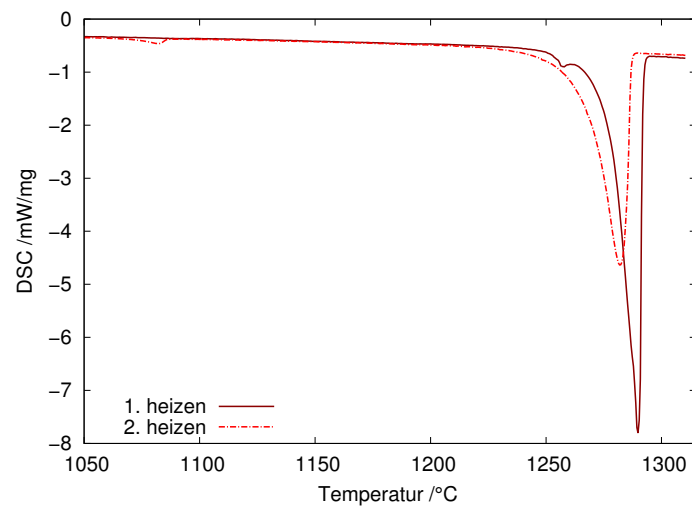


Abb. 3.47: BNT-stöchiometrisch; Ausschnitt von 1050-1320 °C

II. BNBT, $x_{Schmelze} = 0,055$ Ba:Abb. 3.48: DSC-Kurve BNBT- $x_{Schmelze}=0,055$ Abb. 3.49: BNBT- $x_{Schmelze}=0,055$; Ausschnitt von 900-1350 °C

Die beiden BNBT-Proben verhalten sich ähnlich wie BNT, jedoch liegen die Schmelzpunkte niedriger und die Schmelzpeaks fallen breiter aus. Die Verdampfungsverluste betragen ca. 2 % der Probenmenge. Aus den extrapolierten Onsets ergibt sich für BNBT mit $x_{Ba}^{schmelze} = 0,055$; $T_f \approx 1272^\circ\text{C}$ und für BNBT mit $x_{Ba}^{schmelze} = 0,07$; $T_f \approx 1276^\circ\text{C}$. Bei der Barium-ärmeren Probe ist nahe der Spitze des Schmelzpeaks ein zusätzliches endothermes Signal erkennbar (siehe Abb. 3.49). Die Barium-reichere Probe zeigt eine solches Signal in der oberen linken Flanke des Schmelzpeaks (siehe Abb. 3.51). Bei der Barium-ärmeren Probe tritt außerdem beim Heizen ein zusätzlicher exothermer Peak zwischen 200 und 400 °C und damit im Bereich der Phasenumwandlung rhomboedrisch/tetragonal auf (siehe Abb. 3.48).

III. BNBT, $x_{Schmelze} = 0,1$ Ba:

 Abb. 3.50: DSC-Kurve BNBT- $x_{Schmelze}=0,1$

 Abb. 3.51: BNBT- $x_{Schmelze}=0,1$; Ausschnitt von 1050-1315 °C

 Abb. 3.52: BNBT- $x_{Schmelze}=0,1$; Ausschnitt von 1050-1315 °C

In Abb. 3.53 sind die Schmelzpeaks der drei Proben noch einmal zwischen 1230 und 1310 °C zusammengefasst. Zur besseren Anschaulichkeit ist die Messung von BNBT mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,055$ um +1 mW/mg und die Messung von BNT um +2 mW/mg gegenüber der Messung von BNBT mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,1$ verschoben. Die extrapolierten Onsettemperaturen sind jeweils im Diagramm markiert. Auffällig ist der vergleichsweise flache und breite Schmelzpeak von BNBT mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,055$, der die Ermittlung des Onsets erschwert. Beide BNBT-Proben schmelzen (ca. 20 K) niedriger als die BNT-Probe. Bei BNBT tritt ein zusätzlicher Peak in der Nähe des Schmelzpeaks auf, der bei steigendem Bariumgehalt zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Eine Abweichung vom kongruenten Schmelzverhalten ist daher bei steigenden Bariumanteilen erkennbar.

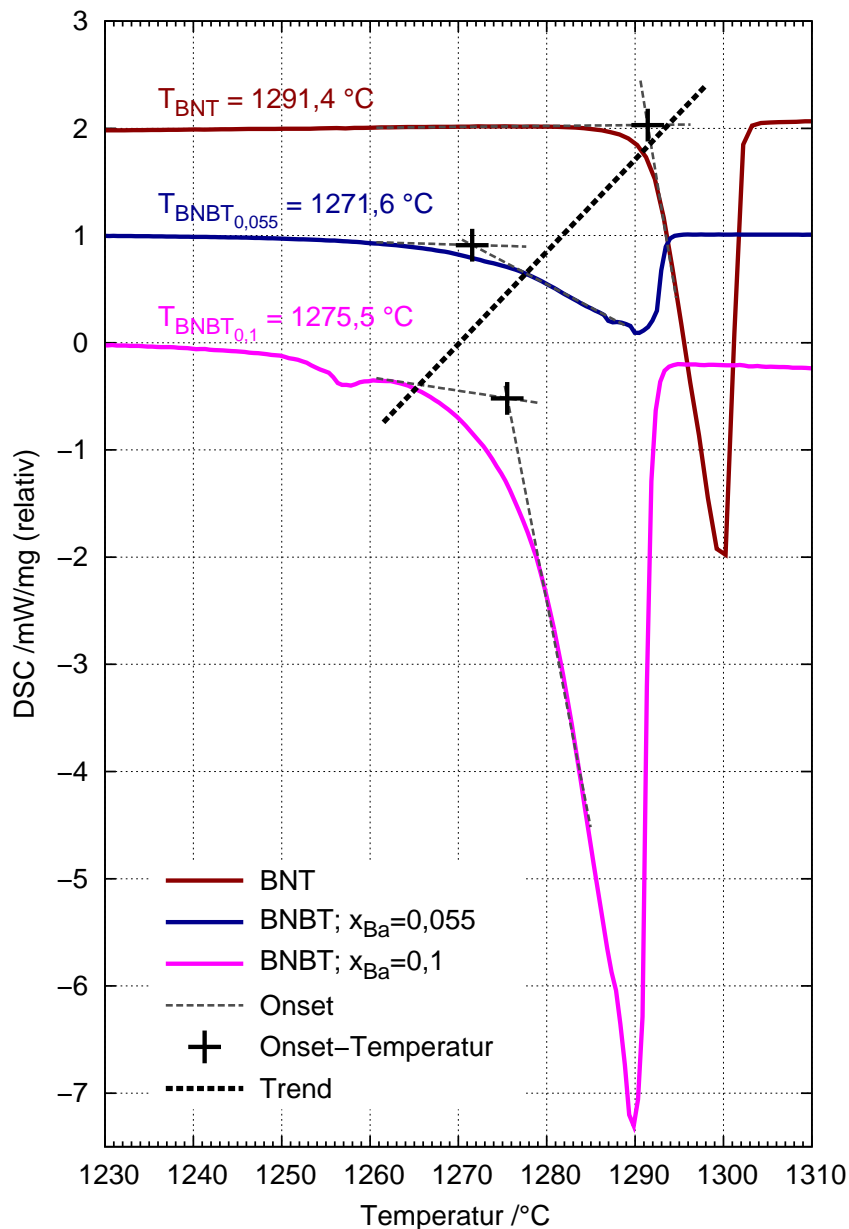


Abb. 3.53: DSC-Signale von BNT, BNBT mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,055$ und BNBT mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,1$

Wärmekapazität $c_p(T)$:

Für die Messung der spezifischen Wärmekapazität, c_p , wurde ein BNT-Probenstück von 189 mg mit einem Saphirstandard von 84 mg verglichen. Zwei Heizrampen von 40 bis 1200 °C wurden bei einer Rate von 20 K·min⁻¹ durchgeführt. Die $c_p(T)$ Funktionen wurden mit einem Fehler von $\approx \pm 10\%$ mit Hilfe der NETSCH Proteus Software berechnet. Die Heizraten erreichen bei diesen Messungen erst ab ca. 150 °C aufwärts verlässliche Werte.

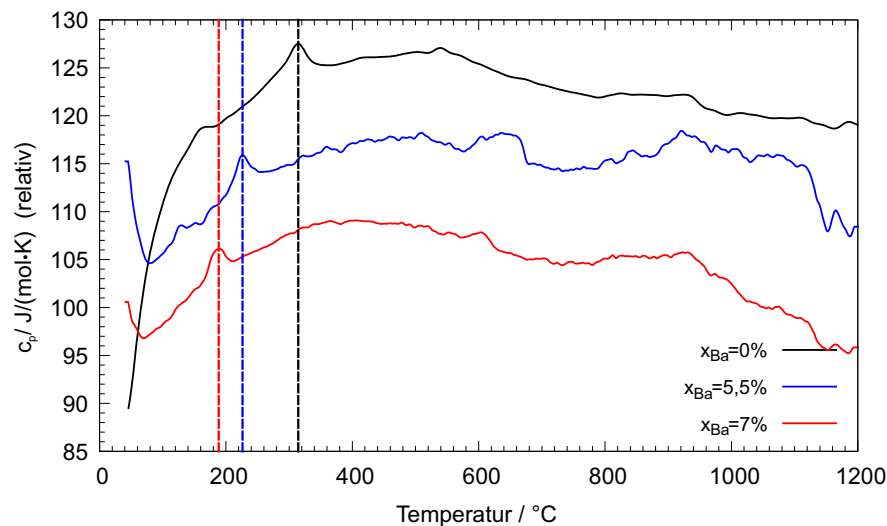


Abb. 3.54: c_p -Kurven unterschiedlicher Zusammensetzung

Abb. 3.54 zeigt drei kapazitive Messungen. Eine an einer BNT-Probe und zwei Messungen von BNBT-Proben verschiedener x_{Ba} -Zusammensetzungen.

Durch den bekannten Umstand der „verschmierten“ Phasenumwandlungen ist die Peakhöhe sehr gering, die Peaks sind zum Teil „auseinandergezogen“ und nicht klar differenzierbar. Auffällig ist der Unterschied zwischen der Messung an reinem BNT und den BNBT Messungen. Die BNT Messkurve ist wesentlich definierter, die Bereiche der Phasenumwandlung sind hier klarer erkennbar. Außerdem ist auffällig, dass die Phasenumwandlungstemperatur mit steigendem Bariumgehalt zu sinken scheint und undeutlicher wird. Für BNT liegt $T_{\text{rhomboedrisch} \leftrightarrow \text{tetragonal}}$ bei etwa 310 bis 320 °C, für BNBT mit $x_{Ba}^{\text{Schmelze}} = 0,055$ bei etwa 210 bis 225 °C und für BNBT mit $x_{Ba}^{\text{Schmelze}} = 0,07$ bei etwa 190 bis 200 °C.

Der Bereich der zweiten Phasenumwandlung (tetragonal zu kubisch) ist in allen drei Diagrammen kaum erkennbar. Es zeigen sich lediglich „Unregelmäßigkeiten“ bei BNT bei etwa 500 °C und bei den BNBT-Messungen zwischen ca. 550 und 650 °C, aber keine „scharfen“ Peaks.

3.2.2 Mikrosonde

Alle Mikrosondenmessungen wurden im Institut für Geologie und Mineralogie der Universität zu Köln in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Kleinschrodt durchgeführt. Verwendet wurde ein Gerät der Firma JEOL vom Typ „JXA-8900 RL“, das zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung im WDS-Modus betrieben wurde. Um quantitative Aussagen zu erstellen, mussten wie in Abschnitt 2.3.2 erwähnt Elementstandards benutzt werden. Dies waren für Bismut - Bismutgallat $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$, Natrium - Albit $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, Titan - Rutil TiO_2 und Barium - Calcium Barium Niobat $\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN₂₈).

Einerseits wurden die Kristalle der TSSG-Züchtung auf ihren chemischen Bestand untersucht. Andererseits wurden Kleintiegelproben stöchiometrischer Einwaagen von $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ mit $x=0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1$ und $0,12$ untersucht, um die Gesetzmäßigkeit der Bariumdistribution im BNBT-System zu analysieren

(s. Tab. 3.9, gelbe Markierung). Als Drittes wurden dann noch die nadelförmigen Aufwachsungen (siehe Abb. 3.84), die auf manchen TSSG-Kristallen auftraten, untersucht (s. Tab. 3.9, graue Markierung). Schließlich wurden noch Anfangs-, Mittel- und Endstück einer BNT - μPD -Probe analysiert (s. Tab. 3.9, blaue Markierung).

Probe	$x_{\text{Ba}}^{\text{Schmelze}}$	Bi	Na	Ba	$\Sigma_{\text{Bi}+\text{Na}+\text{Ba}}$	Ti
BNBT- V09	0,10	0,461	0,526	0,046	1,033	1,000
BNBT- V21	0,055	0,449	0,524	0,037	1,010	0,989
BNBT- V21 Nadeln	—	0	0,411	0,133		1,455
BNBT- V25	0,07	0,399	0,454	0,140	0,993	1,017
BNBT- V26b	0,07	0,449	0,544	0,029	1,022	1,013
BNT- V34	—	0,458	0,547	—	1,005	1,018
BNBT- V37	0,15	0,495	0,582	0,087	1,164	0,940
BNBT- V37 Nadeln		0,003	0,047	0,338		1,705
BNBT- V38	0,15	0,455	0,579	0,192	1,226	0,918
BNBT- V38 Nadeln		0,003	0,0465	0,375		1,299
BNBT- V39	0,20	0,396	0,439	0,130	0,965	1,028
BNBT- K1	0,12	0,449	0,511	0,063	1,032	1,004
μPD 1a	—	0,478	0,532	—	1,010	1,007
μPD 4a	—	0,480	0,541	—	1,021	1,004
μPD 8	—	0,477	0,549	—	1,026	1,004
BNBT-Kleintiegel	0,02	0,486	0,561	0,011	1,058	0,990
BNBT-Kleintiegel	0,04	0,495	0,570	0,017	1,082	0,978
BNBT-Kleintiegel	0,06	0,482	0,536	0,027	1,045	0,991
BNBT-Kleintiegel	0,08	0,470	0,525	0,048	1,043	0,992
BNBT-Kleintiegel	0,10	0,461	0,533	0,059	1,053	0,991
BNBT-Kleintiegel	0,12	0,458	0,515	0,075	1,048	0,990

Tabelle 3.9: Gemessene Elementverteilung wellenlängendispersiv; alle Angaben in At.%

Es fällt direkt auf, dass Versuch 25 (s. Tab. 3.9, **in rot markiert**) einen weit höheren Bariumgehalt als für die Einwaage erwartet, aufweist. Dies ist wahrscheinlich auf eine unzureichende Homogenisierung der Schmelze zurück zu führen. Die Vergleichsprobe V26b mit entsprechendem Ba-Gehalt in der Schmelze zeigt diesen unerwartet hohen Wert nicht (s. auch Abb. 3.55). Die Bariumverteilung (das Verhältnis $x_{Ba-Schmelze} / x_{Ba-Kristall}$) aller gemessener $(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ -Proben ist in Abb. 3.55 gezeigt. Man kann erkennen, dass die Werte (ausgenommen V25) unterhalb der Schmelzverteilung ($k_0=1$) liegen. Die Ba-Distribution verläuft im gemessenen Bereich ungefähr linear nach dem Zusammenhang:

$$x_{Ba}^{Kristall} \approx 0,63 \cdot x_{Ba}^{Schmelze} - 0.01 \quad (3.1)$$

Der Stöchiometrie $(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ zufolge, sollte das Bi:Na-Verhältnis 1:1 sein und sich nicht mit steigendem Ba-Gehalten ändern.

Wie man in Abb. 3.56 sieht, liegen allerdings in fast allen Proben ein Bismut-Defizit und Natrium-Überschuss vor. Aus der Steigung m der beiden ermittelten Verteilungsgeraden Abb. 3.56 ergibt sich der jeweilige Elementanteil als m/2 und damit ein Bi:Na-Verhältnis von $\approx 1:1,26$.

$$x_{Na}^{Kristall} \approx 1,21 \cdot x_{Na}^{Schmelze} - 0.05 \quad (3.2)$$

$$x_{Bi}^{Kristall} \approx 0,96 \cdot x_{Bi}^{Schmelze} - 0.01 \quad (3.3)$$

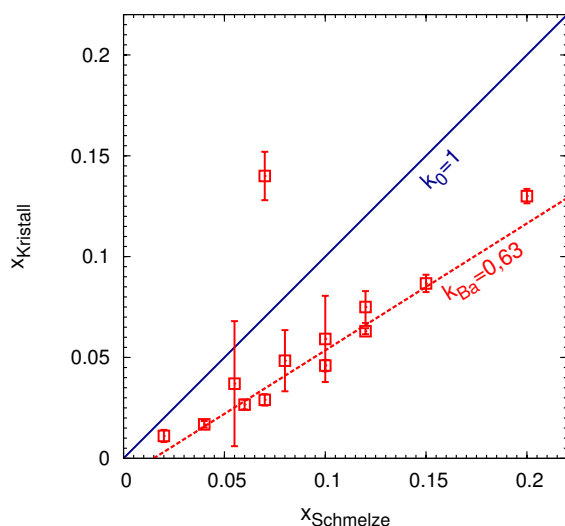


Abb. 3.55: Bariumgehalte aller gemessener Mikrosondenproben

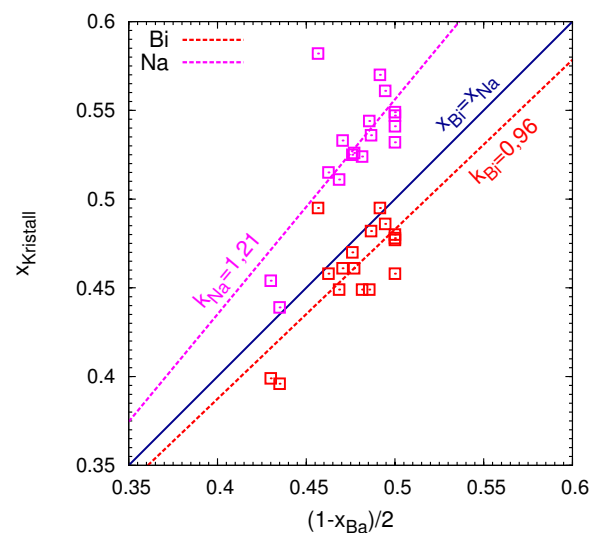


Abb. 3.56: Vergleich der Bi-/Na-Verteilung in den gezüchteten Kristallen

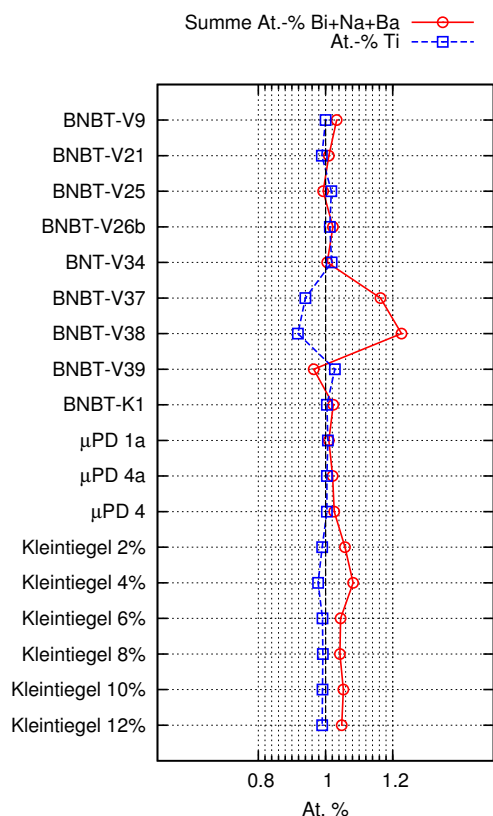


Abb. 3.57: Gegenüberstellung der A-Positions-Kationen Bi, Na und Ba und des B-Positions-Kations Ti

Abb. 3.57 stellt die mit der Mikrosonde ermittelten Kationen-Gehalte der A- und B-Positionen der perowskitischen ABO_3 -Struktur gegenüber. Die A-Position wird durch Bi, Na und Ba belegt, auf der B-Position sitzen die Ti-Atome. Im Idealfall sollte das Verhältnis A:B-Kationen 1:1 sein. Eine deutliche Abweichung von dieser Idealverteilung ist bei den Versuchen V37 und V38 zu sehen, die jeweils 15 % Ba in der Schmelzeinwaage enthielten. Das Verhältnis ist hier zugunsten der A-Kationen verschoben.

Außerdem liegt das A:B-Verhältnis der TSSG- und μ PD-Kristalle (bis auf die zwei abweichenden Proben) näher an der Idealverteilung als das der Kleintiegelproben; auch hier scheint die A-Position stärker belegt zu sein.

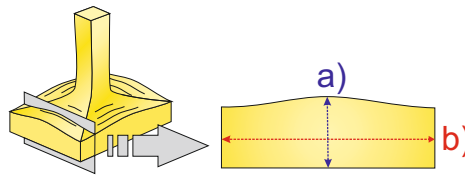
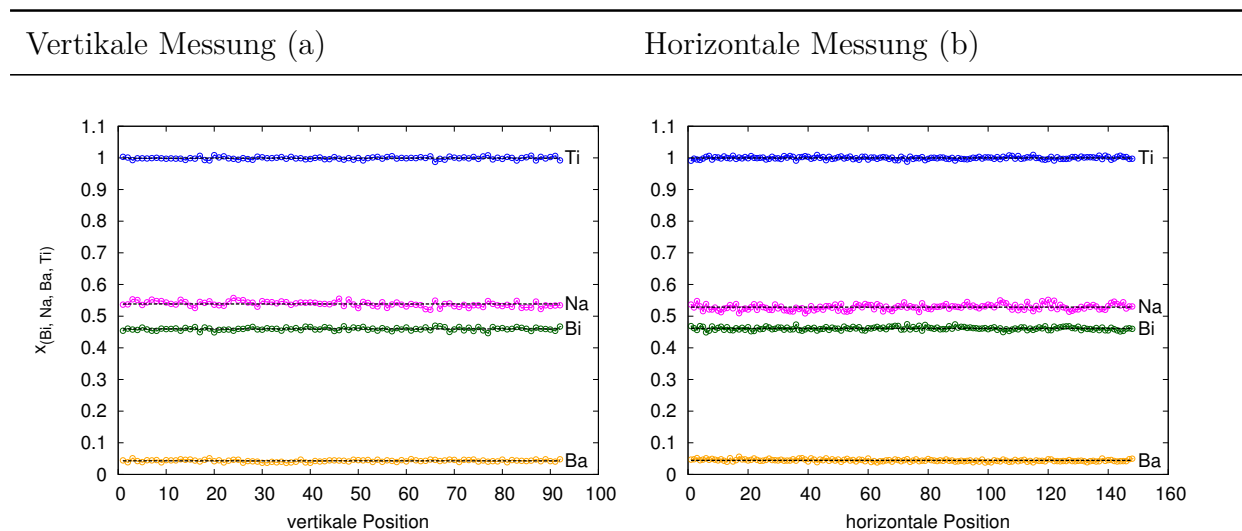


Abb. 3.58: Schnitt durch BNBT-V9 mit: a) vertikaler Linienscan und b) horizontaler Linienscan

Zusätzlich zu den Gehaltsmessungen wurde an dem BNBT-Kristall aus Versuch 9 ($x_{Ba}^{Schmelze} = 0,1$) ein Vertikal- und Horizontalprofil gemessen, um die chemische Homogenität der Kristallproben zu überprüfen. Dazu wurden wie in Abb. 3.58 dargestellt, zwei Linienscans an einer polierten Kristallscheibe durchgeführt. Gemessen wurden jeweils der Bi-, Na-, Ba- und Ti-Gehalt.



Die Barium- und Titanverteilung im vertikalen Scan ist sehr homogen; es sind keine größeren Abweichungen zu erkennen. Es scheint weder zu Segregationerscheinungen noch zu einer Elementverarmung zu kommen. Die Verteilung von Natrium und Barium erscheint etwas variabler, dies ist nicht weiter überraschend, da es sich um die beiden volatilen Komponenten des Systems handelt und hier am ehesten Inhomogenitäten zu erwarten sind. Allerdings ist auch bei Natrium und Barium kein Trend einer Verarmung oder Anreicherung zu erkennen.

Auch in der schneller wachsenden, horizontalen Richtung des Kristalls ist in allen vier Elementen über das gesamte Profil keine Inhomogenität erkennbar. Wie auch bei der vertikalen Messung bleiben Barium und Titan über die ganze Strecke sehr nah am Mittelwert, Natrium und Titan schwanken etwas stärker.

Tabelle 3.10: Betrachtung der Elementhomogenität an einem Kristallquerschnitt mittels Mikrosondenmessungen

3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Zum besseren Verständnis der Kristallwachstums- und Züchtungsvorgänge wurden verschiedene repräsentative Proben im „Labor Dr. Schöffner“¹ mit Hilfe eines Raster Elektronenmikroskops (REM) vom Typ „LEO 430“ untersucht. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 KV, der Probenstrom/Strahlenstrom war bei den Untersuchungen variabel und lag um 200 pA. Die Proben sollten (im Gegensatz zu den Mikrosondenanalysen) in erster Linie röntgenoptisch untersucht werden. Durch Oberflächenbetrachtungen wurde zum einen die „Wachstumsperfektion“ untersucht, zum anderen sollten Kontaktbereiche und Residuen der Schmelze Auskunft über Fremdphasen und andere Einflüsse auf das Kristallwachstum und die Kristallqualität geben. Um diese Aussagen auch auf das Innere des Kristalls zu erweitern, wurde ein BNBT Kristall senkrecht zur Wachstumsrichtung zersägt und an dieser Schnittfläche untersucht.

I.) BNT-V31c mit 10% Bi_2O_3 und Na_2O Überschuss:

Der BNT-Kristall aus V31c weist auf seiner „Unterseite“ eine große spiegelnde Kristallfläche $\{001\}_{kub}$ auf, die im Randbereich konvex auf die Kanten zu läuft. Für die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop wurde der Kristall parallel zur Züchtungsrichtung halbiert (Abb. 3.59). Um den Übergang von der Kristallfläche zum Rand genauer darzustellen wurden die REM-Bilder **f1** und **f2** aufgenommen. Im Bereich **f3** sollte der „raue“ Teil des Kristalls untersucht werden.

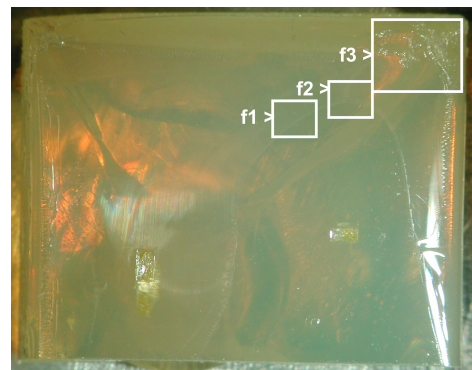


Abb. 3.59: Übersicht - Messbereiche; Bildbreite ≈ 15 mm

Die Abb. 3.60 und 3.61 zeigen jeweils im unteren Teil die glatte, störungsfreie Kristallfläche. Nach oben hin verlaufen Schicht für Schicht ganz feine Stufen (Breite $1 - 25 \mu\text{m}$) parallel zur „Hauptfläche“, so dass sich makroskopisch eine konvexe Oberfläche ausbildet.

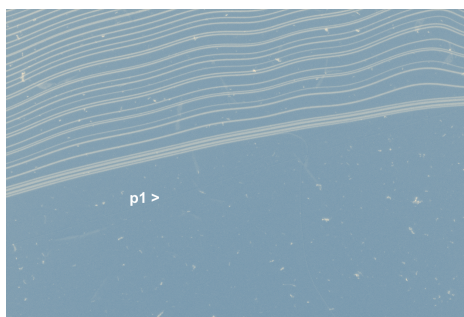


Abb. 3.60: REM-Bild; Messbereich f1; Bildbreite $\approx 346 \mu\text{m}$

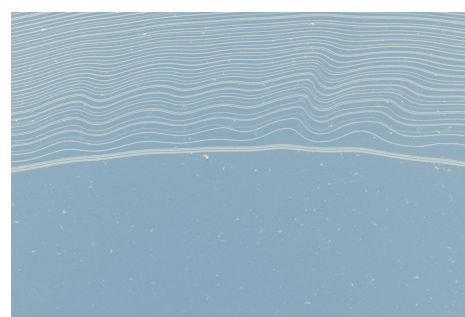


Abb. 3.61: REM-Bild; Messbereich f2; Bildbreite $\approx 650 \mu\text{m}$

¹Labor Dr. Karl-Heinz Schöffner, Aufderhöher Straße 106, 42699 Solingen. Mikroanalytisches Labor für elektronenmikroskopische Analysen und Gutachten.

An dem Punkt **p1** aus Abb. 3.60 wurde ein EDX-Spektrum (Abb. 3.62) erfasst. Peaks treten bei Bi, Na und Ti auf.

Abb. 3.63 zeigt ein REM-Bild der Ecke des Kristalls (siehe Abb. 3.60 rechts oben).

Die „Grubenstruktur“ macht hier Lösungserscheinungen sichtbar, die von der eigenen Schmelzphase ausgehen. Dies ist als deutliches Indiz für die Korrosivität der Schmelze zu werten.

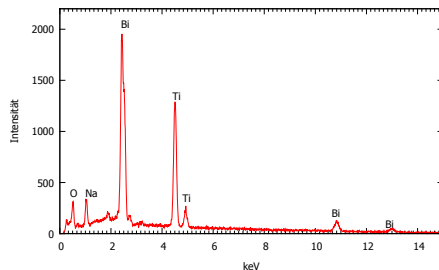


Abb. 3.62: EDX-Spektrum - p1

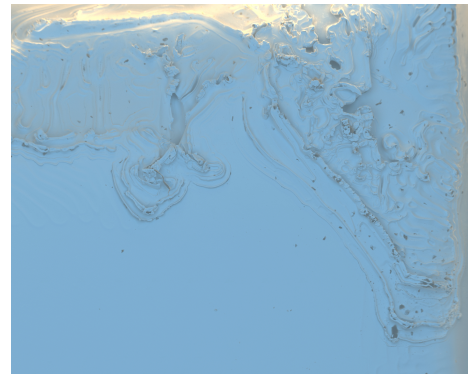


Abb. 3.63: REM-Bild; Messbereich f3; Bildbreite $\approx 3,18$ mm

II.) BNBT-V9 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,1$:

Das ausgewählte Probenstück des BNBT-Kristalls - V9 zeigt auf der $\{001\}_{kub}$ -Fläche einen in Stufen auskristallisierten, großen Schmelztropfen und mehrere kleinere Schmelzreste (Abb. 3.64). Die Probe eignet sich daher sehr gut für die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der erstarrten Schmelzphasen. Es wurden drei EDX-Spektren aufgenommen: **p1** auf einem Schmelzrest im „Zwickel“ der Stufen des auskristallisierten großen Tropfens, **p2** auf einer dieser Stufen und **p3** auf der Kristallfläche. Außerdem wurden zwei Detailaufnahmen **f1** und **f5** erstellt.

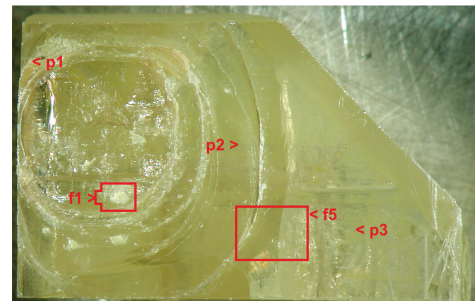


Abb. 3.64: Übersicht - Messbereiche 1; Bildbreite ≈ 15 mm

Im EDX-Spektrum **p1** (Abb. 3.65) sind vor allem ein starker Bi-Peak und ein O-Peak zu erkennen, die Peaks der anderen Elemente verschwinden im Untergrund. Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um Bi_2O_3 . Da der Elektronenstrahl des REM eine gewisse Eindringtiefe hat, stammen die Na- und Ti-Peaks wahrscheinlich aus dem unter der Schmelzschicht liegenden Kristall.

In Abb. 3.66 (**p2**) wurde eine EDX-Messung auf einer „Stufe“ aufgenommen. Es treten die Bi-, Na-, Ba- und Ti-Peaks des BNBT auf.

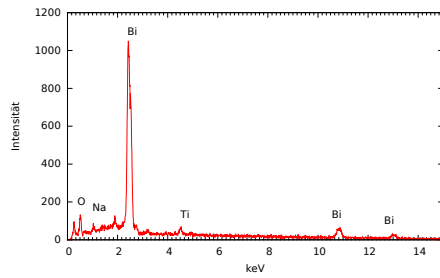


Abb. 3.65: EDX-Spektrum - p1

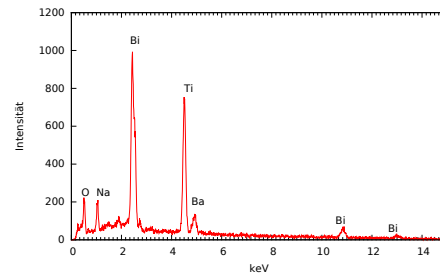
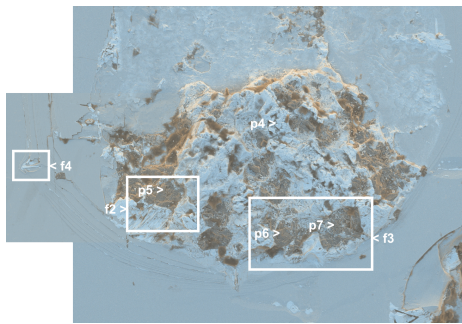
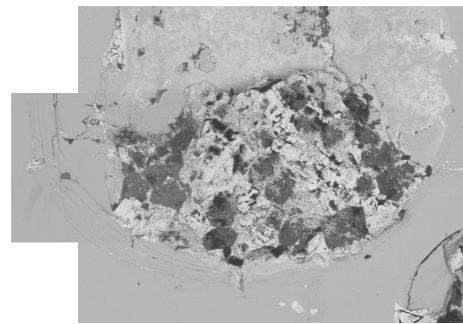


Abb. 3.66: EDX-Spektrum - p2

In der Detailaufnahme **f1** (Abb. 3.67) ist ein „polykristalliner Schmelzrest“ zu sehen. Um weitere Details heraus zu arbeiten wurden drei Vergrößerungen (**f2** bis **f4**) und vier EDX-Spektren (**p4** - **p7**) aufgenommen.

Im Backscatteredelektronen-Bild (BSE) **f1** (Abb. 3.68) geben die unterschiedlichen Grauabstufungen Rückschlüsse auf die Ordnungszahl der Elemente (siehe Abschnitt 2.3.3). Es ist daher davon auszugehen, dass in den helleren Bereichen eher Bismut und Barium angereichert sein werden, in den dunkleren Bereichen wären eher Natrium und Titan zu erwarten.

Abb. 3.67: Übersicht - Messbereiche 2;
Bildbreite $\approx 1,08$ mmAbb. 3.68: BSE-Bild; Messbereich f1;
Bildbreite $\approx 1,08$ mm

In Abb. 3.69 ist das Spektrum der Kristalloberfläche (**p3**) dargestellt. Es ist nahezu identisch mit Abb. 3.66. Die Zusammensetzung des Kristalls hat sich also durch die letzte auskristallisierende Schmelze nicht wesentlich geändert.

Eine Analyse der hellen „Schmelzmatrix“ aus **f1** (Abb. 3.68) wurde in dem Punkt **p4** (Abb. 3.70) durchgeführt. In diesem Spektrum treten (fast) nur die Bismutpeaks auf; Sauerstoff und Natrium verschwinden im Untergrund.

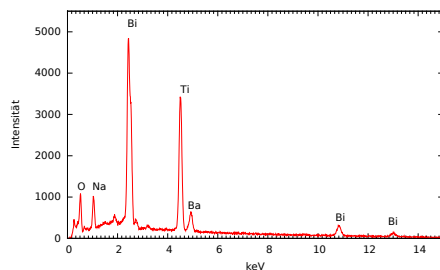


Abb. 3.69: EDX-Spektrum - p3

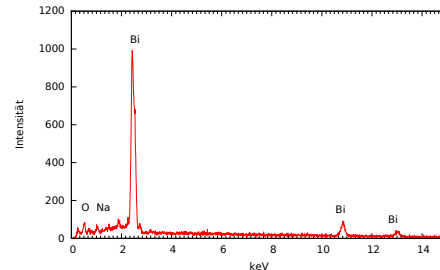


Abb. 3.70: EDX-Spektrum - p4

Die Spektren der Punkte **p5-p7** wurden an den dunklen Körnern des Schmelzresiduums aufgenommen. Da alle drei Spektren den gleichen Chemismus wiedergeben, ist hier nur **p5** gezeigt (Abb. 3.71). Im Gegensatz zu **p4** scheint in diesen dunklen Bereichen Bi fast vollständig zu fehlen. Die Messungen im Bereich **f1** deuten darauf hin, dass eine Bi-Fraktionierung stattfindet.

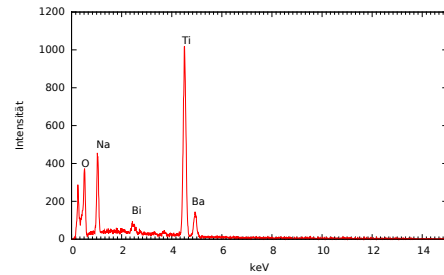


Abb. 3.71: EDX-Spektrum - p5

In den Messbereichen **f2** und **f3** (Abb. 3.72 und 3.73) sind die dunklen Kristallitkörner in der helleren Matrix vergrößert dargestellt. Die dunkle Phase scheint zerklüftet und rau, die hellere Matrix ist flacher und eher faserig. Die dunklen (etwas verschwommenen) Flecken, die in der Matrix auftauchen sind wahrscheinlich Rückstände vom Sägeöl, die aus der porösen Oberfläche nicht entfernt werden konnten.

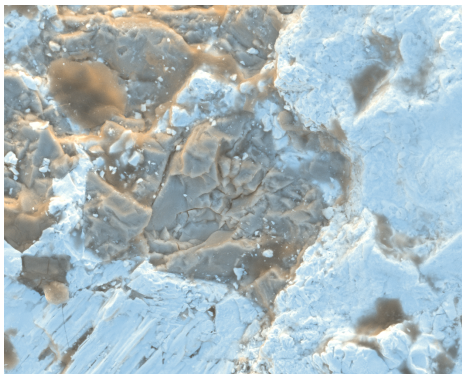


Abb. 3.72: REM-Bild; Messbereich f2; Bildbreite $\approx 148 \mu\text{m}$

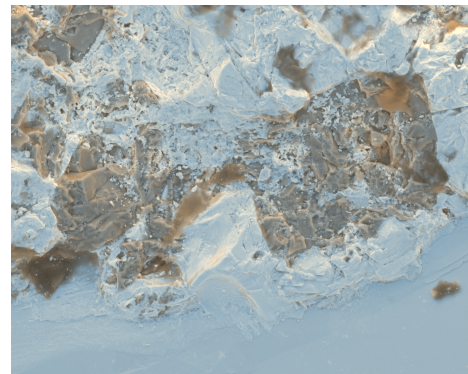


Abb. 3.73: REM-Bild; Messbereich f3; Bildbreite $\approx 229 \mu\text{m}$

Die REM-Aufnahme **f4** (Abb. 3.74) zeigt den äußeren linken Rand des kleinen Schmelztropfens. Man sieht deutlich angelöste Bereiche, in denen ein hellerer „wabenförmiger“ Rückstand übrig geblieben ist. Die Anlösungserscheinungen sehen ähnlich aus wie in Abb. 3.63.

Die Backscatteraufnahme **f5** (Abb. 3.75) zeigt schließlich den Übergang des großen Schmelztropfens (links) zur Kristallfläche. Bis auf wenige „Schmutzpartikel“ zeigt sich die Fläche uniform. Es sind keine Einschlüsse oder Fraktionierungen erkennbar.

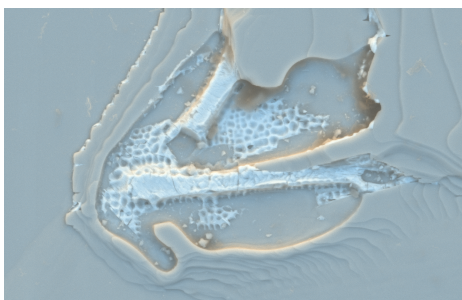


Abb. 3.74: REM-Bild; Messbereich f4; Bildbreite $\approx 69 \mu\text{m}$

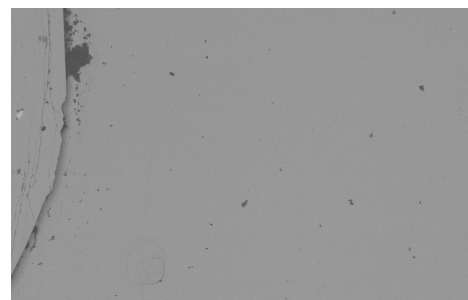


Abb. 3.75: BSE-Bild; Messbereich f5; Bildbreite $\approx 2,27 \text{ mm}$

III.) Querschnitt von BNBT-V20 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,055$:

Bei BNBT-V20 treten Einschlüsse in der Form von Trübungen auf. Die meisten dieser Einschlüsse scheinen vom Impfkristall ausgehend zu wachsen (Abb. 3.76). Um einen besseren Einblick in die chemischen Änderungen im Volumen des Kristalls zu bekommen, wurde ein Schnitt senkrecht zur Züchtungsrichtung präpariert. Am REM wurden die beiden Bereiche **f1** und **f2** näher untersucht.

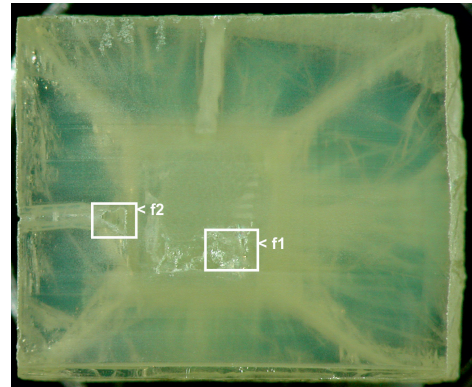


Abb. 3.76: Übersicht - Messbereiche; Bildbreite ≈ 10 mm

Im REM-Bild **f1** (Abb. 3.77) sieht man den kreuzförmigen Querschnitt eines Einschlusses. Im Rückstreuungselektronenbild (Abb. 3.78) ist ein deutlicher Graukontrast und damit ein chemischer Unterschied zwischen dem Einschluss und der Matrix erkennbar. Für den Einschluss (**p1**) und die Matrix (**p2**) wurde daher jeweils ein Spektrum aufgenommen.

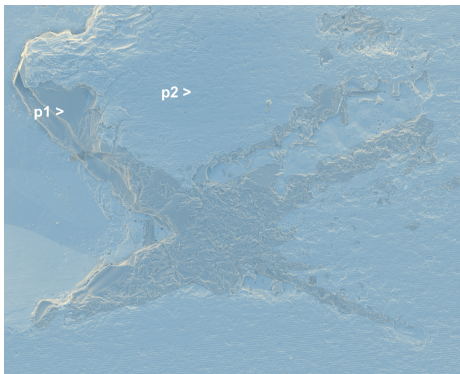


Abb. 3.77: REM-Bild; Messbereich f1; Bildbreite $\approx 497 \mu\text{m}$

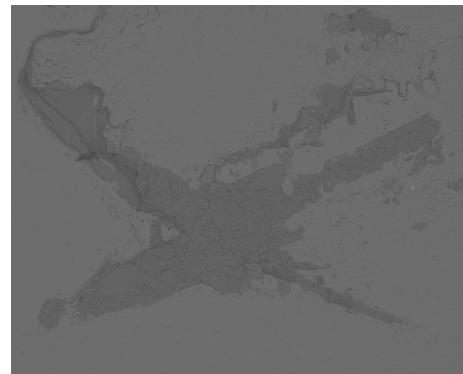


Abb. 3.78: BSE-Bild; Messbereich f1; Bildbreite $\approx 497 \mu\text{m}$

Der Einschluss (**p1**, Abb. 3.79) enthält nur Ba, Ti und O aber kein Bi oder Na. Es handelt sich wahrscheinlich um Bariumtitanat.

Der Kristall (**p2**, Abb. 3.80) enthält hingegen Bi, Na, Ba, Ti und O und zeigt damit das Spektrum von BNBT.

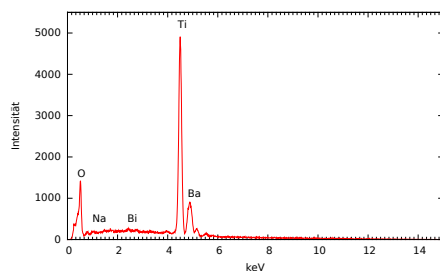


Abb. 3.79: EDX-Spektrum - p1

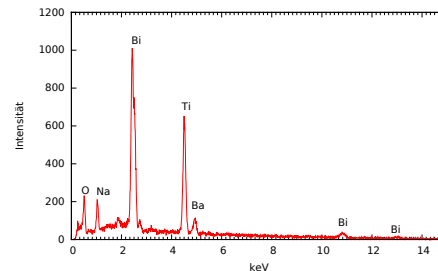


Abb. 3.80: EDX-Spektrum - p2

Im Bereich **f2** (Abb. 3.81) ist ein Hohlraum im Kristall sichtbar. Im Inneren dieses Hohlraums kann man „faserige Kristallite“ erkennen, die sich vom Kontrast deutlich von der Matrix abheben (Abb. 3.82). Auch von diesen Kristalliten wurde ein Elementspektrum aufgenommen (**p3**).

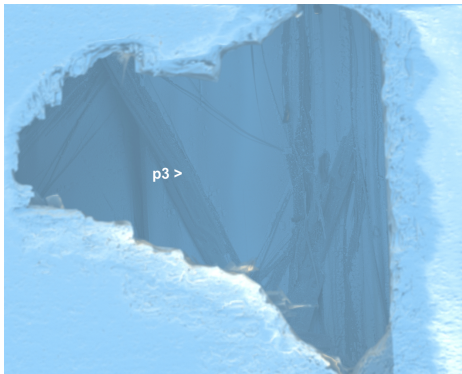


Abb. 3.81: REM-Bild; Messbereich f2; Bildbreite $\approx 674 \mu\text{m}$

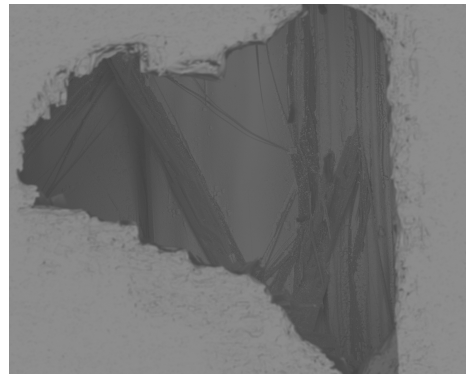


Abb. 3.82: BSE-Bild; Messbereich f2; Bildbreite $\approx 674 \mu\text{m}$

Das Spektrum dieser Faser (**p3**, Abb. 3.83) weist Ti-, Na-, Ba- und O-Peaks auf. Im Gegensatz zu **p2** (Abb. 3.80) ist also Na an der chemischen Zusammensetzung beteiligt. Es handelt sich wohl um die gleiche Phase, die auch auf der Oberfläche der BNBT-Kristalle zu finden ist (Abb. 3.87).

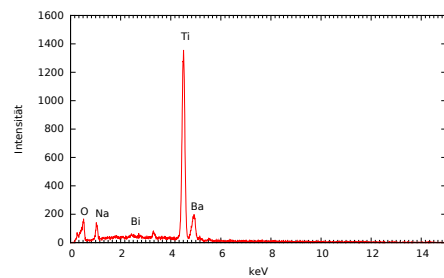


Abb. 3.83: EDX-Spektrum - p3

IV.) BNBT-V28 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,07$:

Der BNBT-Kristall aus V28 (Abb. 3.84) ist mit vielen Aufwachsungen übersät und auch hier treten ähnlich wie bei V20 (Abb. 3.76) vom Impfkristall ausgehende Einschlüsse im Kristall auf. Um die Zusammensetzung der aufgewachsenen Kristallitnadeln zu bestimmen, wurden eine Übersichtsaufnahme **f1** und ein Elementmapping **MAP** erstellt.

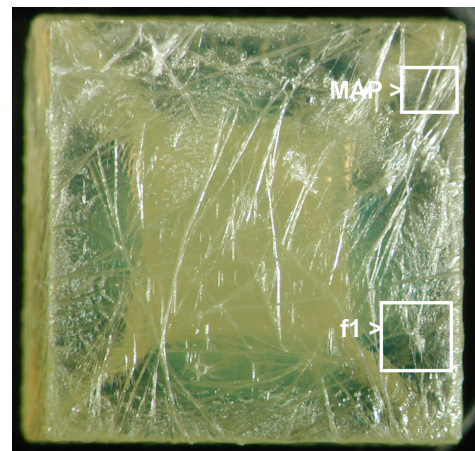


Abb. 3.84: Übersicht - Messbereiche; Bildbreite $\approx 7 \text{ mm}$

In den Abb. 3.85 und 3.86 sind nadelige Aufwachsungen zu sehen, die sternförmig verwachsen zu sein scheinen. Zum Vergleich der Zusammensetzungen der Kristallite (**p1**) und der Zusammensetzung des BNBT-Kristalls (**p2**) wurden wiederum Elementspektren aufgenommen.

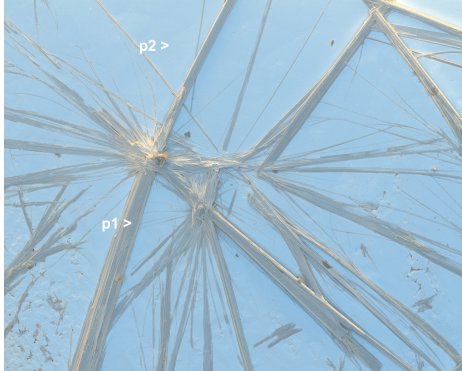


Abb. 3.85: REM-Bild; Messbereich f1; Bildbreite $\approx 1,73$ mm

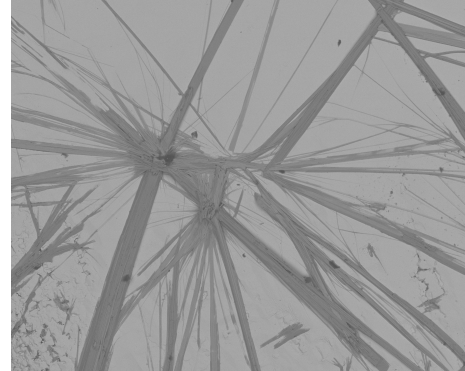


Abb. 3.86: BSE-Bild; Messbereich f1; Bildbreite $\approx 1,73$ mm

Das Spektrum **p1** (Abb. 3.87) zeigt die gleiche chemische Zusammensetzung, die auch bei den Kristalliten aus Abb. 3.82 bestimmt wurde.

In der EDX-Aufnahme **p2** (Abb. 3.88) ist Bi, Na, Ba, Ti und O und damit das Elementspektrum von BNBT zu sehen.

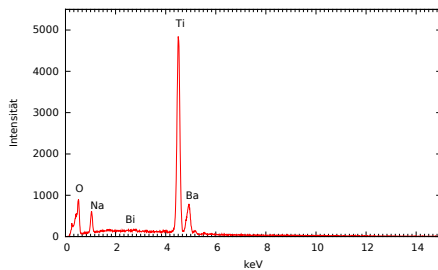


Abb. 3.87: EDX-Spektrum - p1

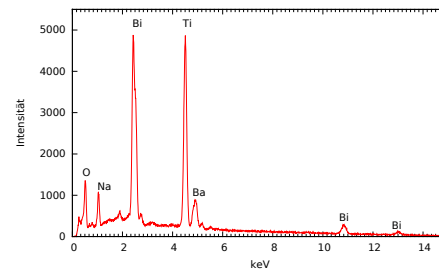


Abb. 3.88: EDX-Spektrum - p2

Schließlich wurde an dieser Probe noch ein Elementmapping, über einen Bereich, an dem sowohl Kristallite als auch die Kristallfläche sichtbar sind, aufgenommen (**MAP**, Abb. 3.89). Dazu wurde eine Stelle mit niedrigem Relief ausgewählt, um Streuungen und damit Abweichungen in den Messungen, zu vermeiden.

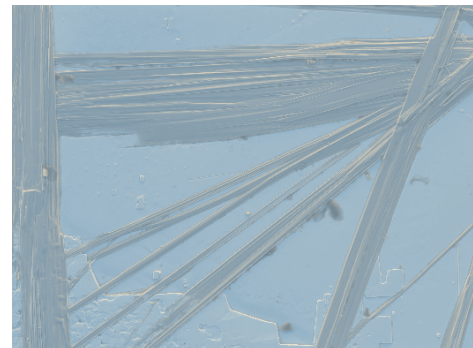


Abb. 3.89: Übersicht - Mapping; Bildbreite $\approx 650 \mu\text{m}$

Elementmaps wurden von Bi (Abb. 3.90), Ba (Abb. 3.91), Na (Abb. 3.92) und Ti (Abb. 3.93) erstellt. Bismut (in gelb dargestellt) ist nur im „Massivkristall“ eingebaut und ist nicht in den aufgewachsenen Kristalliten zu finden.

Barium (in rot) ist hingegen im Massivkristall nur zu einem kleinen Anteil nachweisbar, dafür ist es aber in den Kristalliten eine Hauptkomponente.

Natrium (in grün) ist über den gesamten Messbereich in etwa gleich verteilt.

Titan (in magenta) ist ähnlich wie Barium stärker in den Kristalliten angereichert, als im Massivkristall.

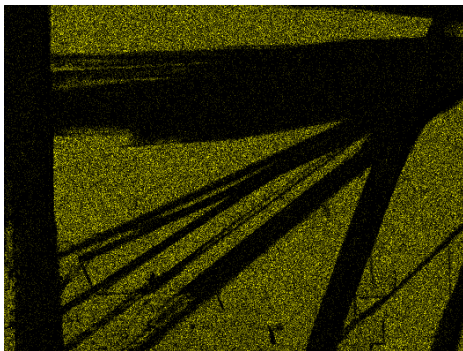


Abb. 3.90: Elementmap - Bi

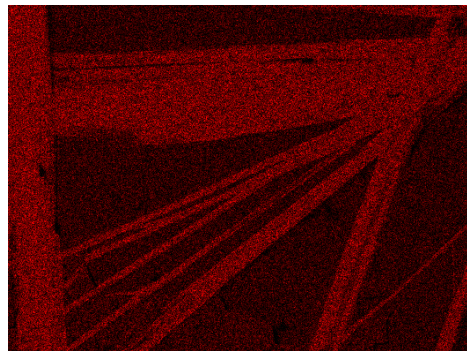


Abb. 3.91: Elementmap - Ba

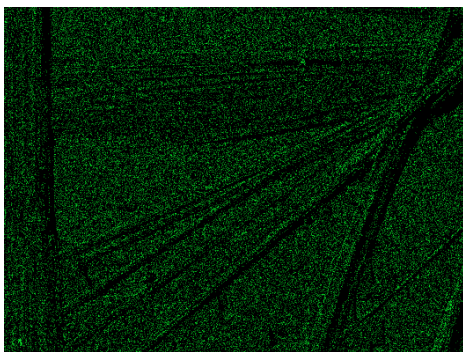


Abb. 3.92: Elementmap - Na

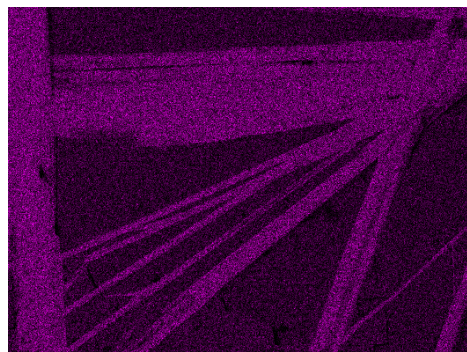


Abb. 3.93: Elementmap - Ti

Zusammenfassung der Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen:

Es wurden vier Kristalle aus der TSSG-Züchtung untersucht:

Ein BNT-Kristall und drei BNBT-Kristalle mit verschiedenen x_{Ba} -Gehalten.

Bei BNT-V31c sind auf der untersuchten Oberfläche keine chemischen Inhomogenitäten detektierbar. Die Hauptfläche erscheint glatt und relieffrei. Ausgehend von dieser Fläche verlaufen zum Rand hin viele, ca. 1 bis 25 μm breite Stufen. In den Eckbereichen des Kristalls zeigt eine „Grubenstruktur“ Lösungserscheinungen an, die wohl von der Schmelzphase ausgehen. Im EDX-Spektrum treten nur Bi-, Na-, und Ti-Peaks auf. Innerhalb der Auflösungsgrenze deuten sich keinerlei chemische Verunreinigungen an.

Auch BNBT-V9 zeigt auf seiner Hauptfläche kein Relief oder chemische Inhomogenitäten. Es treten, wie bei BNT-V31c ebenfalls Anlösungserscheinungen auf. Die Untersuchungen der am Kristall anhaftenden, auskristallisierten Schmelzreste deuten auf drei verschiedene Phasen hin. Erstens eine Bi- und O-reiche Phase (siehe Abb. 3.65), wahrscheinlich Bi_2O_3 , zweitens eine hauptsächlich Bi-haltige Phase (siehe Abb. 3.70) und drittens eine Na-, Ti-, Ba- und O-reiche Phase (siehe Abb. 3.71).

Für die Analyse der Kristall-Einschlüsse wurde die Probe BNBT-V20 im Querschnitt betrachtet. Dabei wurden zwei verschiedene Arten von Kristalliten gefunden. Zum einen eine Ba-, Ti- und O-haltige Phase (siehe Abb. 3.79), wahrscheinlich Bariumtitanat. Zum anderen „nadelige“ Kristallite, die im EDX-Spektrum, Ba-, Na-, Ti- und O-Peaks zeigen.

BNBT-V28 ist übersät von, auf den Kristallflächen aufgewachsenen Kristallnadeln, die im EDX-Spektrum die gleiche Zusammensetzung zeigen, wie die nadeligen Einschlüsse aus V20. Für die weitere chemische Differenzierung dieser Kristallite wurden Elementmappings erstellt (siehe Abb. 3.90–3.93).

3.2.4 Mikroskopische Untersuchungen (Heiz-/Kühlmikroskopie)

Da es sich in den Systemen BNT und BNBT um ferroelastische Phasenumwandlungen handelt, können diese im Polarisationsmikroskop mit Hilfe einer Heiz-/Kühlzelle untersucht werden. Wichtig ist es, schon bei der Probenvorbereitung die Doppelbrechung Δn des zu untersuchenden Kristalls zu beachten.

Denn es gilt:

$$\Gamma = \Delta n \cdot d \quad (3.4)$$

Γ = Gangunterschied; Δn = Doppelbrechung und d = Dicke des Präparats

Die Dicke d des Präparats sollte daher in jedem Fall so gewählt sein, dass mindestens Interferenzfarben der unteren Ordnungen der Michel-Lévy-Farbtafel sichtbar werden. So ist in der Heiz-/Kühlmikroskopischen Untersuchung sichergestellt, dass neben Veränderungen der Lage der Indikatrix auch Veränderungen in der Form der Indikatrix (sprich Veränderungen der Doppelbrechung) nachvollzogen werden können. Zudem können (in einer nicht zu komplexen Struktur) auch die Lagen der einzelnen Domänen zu einander mit Hilfe eines Rot-I-Plättchens bestimmt werden.

Ein großes Problem bei der Untersuchung der gezüchteten Einkristalle im Polarisationsmikroskop ist die thermische Verspannung der Kristallproben und die daraus resultierende Spannungsdoppelbrechung, welche die eigentliche Doppelbrechung des Kristalls beeinflusst. Es ist daher zwingend notwendig, im Vorfeld der Untersuchungen einen Heiz-/Kühlzyklus zur Entspannung des Präparats durchzuführen, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen.

Es kamen zwei Heiz-/Kühlzellen zum Einsatz: 1. Linkham THMS600 im Temperaturbereich von -195 bis 550 °C und 2. Linkham TS1500 im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1100 °C. Verwendet wurde ein Mikroskop der Firma Olympus, Modell BH-2.

I. BNT- μ PD-Kristall, zufällige Orientierung

Der verwendete BNT-Kristall stöchiometrischer Zusammensetzung wurde nach der μ PD-Methode am IKZ-Berlin gezüchtet (siehe Abschnitt 3.1.3, Abb. 3.34). Von diesem Kristall wurden zwei beidseitig polierte Präparate untersucht: 1. senkrecht und 2. parallel zur Züchtungsrichtung. Da es in Heiz- und Kühlrichtungen zu Hystereseerscheinungen bei den Phasenumwandlungstemperaturen kommt, werden Heiz- und Kühlzyklus für diese Messung einmal beispielhaft getrennt von einander beschrieben.

Abb. 3.94 bis 3.96 zeigen die signifikanten Änderungen beim Aufheizen der Probe und Abb. 3.97 bis 3.99 beim Abkühlen der Probe. Links ist dabei der Schnitt senkrecht und rechts der Schnitt parallel zur Züchtungsrichtung zu sehen. Der oben erwähnte Effekt der Spannungsdoppelbrechung wird besonders im „senkrechten Präparat“ deutlich. Dadurch,

dass die Phasenübergänge bei BNT „verschmiert“ ablaufen, ist immer ein Temperaturbereich für den Wechsel vom einen Kristallsystem in ein anderes nötig. Dieser Bereich wird beiden Raumgruppen, die an der Phasenumwandlung beteiligt sind, gleichzeitig zugeordnet.

Heizrichtung:

Bei Raumtemperatur sind in beiden Schnittlagen die Interferenzfarben der 1. und 2. Ordnung zu beobachten. Beim Aufheizen nimmt die Doppelbrechung ab, so dass die Proben nunmehr grau und gelb der 1. Ordnung zeigen. In beiden Fällen hat sich auch das „Domänenbild“ geändert.

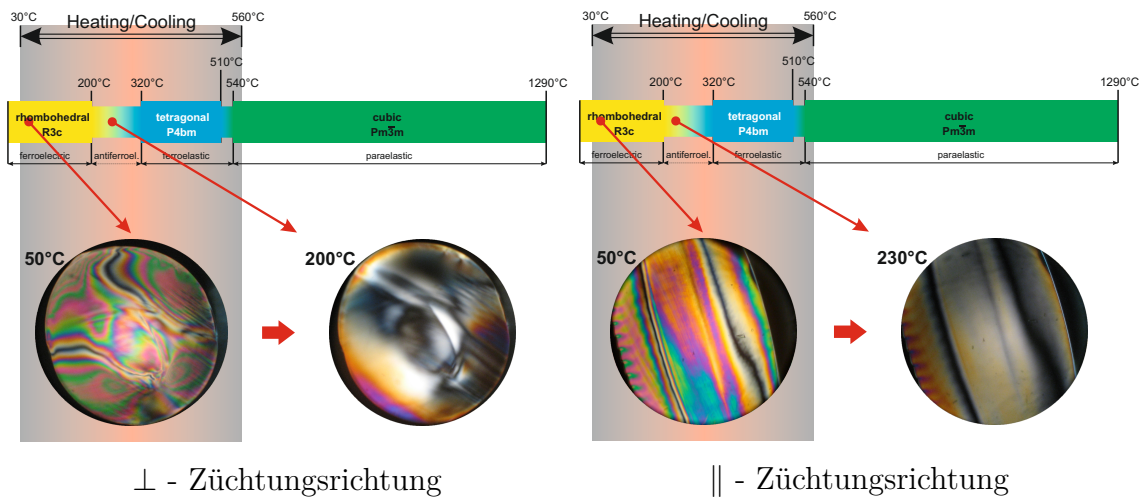


Abb. 3.94: BNT-μ-PD 1. Phasenumwandlung im Heizzyklus

Der Wechsel von rhomboedrischer ($R3c$) zu tetragonaler ($P4bm$) Symmetrie wird zwischen 200 und 322 °C (⊥) beziehungsweise zwischen 160 und 329 °C (||) sichtbar. Dabei nimmt die Doppelbrechung jedoch nur senkrecht, nicht aber parallel zur Züchtungsrichtung wieder zu. Das Domänenbild ändert sich aber in beiden Richtungen.

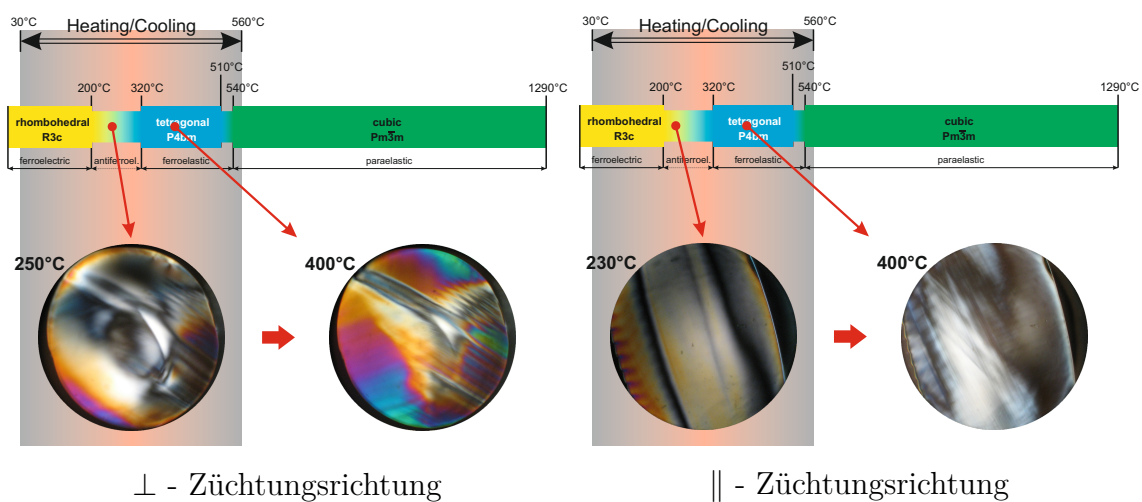


Abb. 3.95: BNT-μ-PD 1. Phasenumwandlung im Heizzyklus

Die nächste Abbildung zeigt das Verhalten des Kristalls beim Symmetriewechsel ins kubische System ($Pm\bar{3}m$). Die Doppelbrechung nimmt in der senkrechten Ansicht wieder ab. Die Domänenbilder der beiden Schnittlagen verändern sich bis 550 °C kaum. Bei ca. 580 °C wird die Probe isotrop.

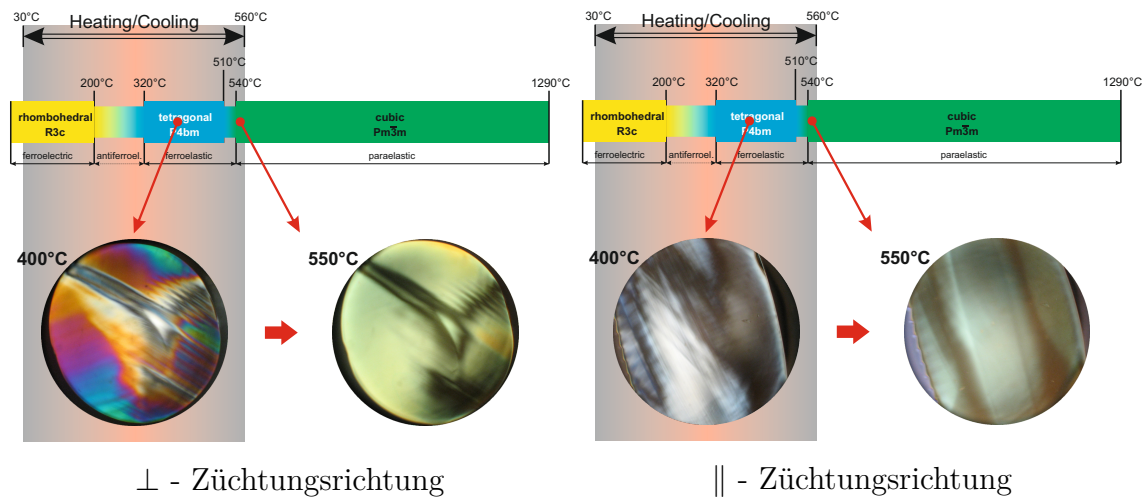


Abb. 3.96: BNT-μ-PD 2. Phasenumwandlung im Heizzyklus

Kühlrichtung:

Beim Abkühlen ist der Wechsel vom kubischen ins tetragonale System ab ca. 550 °C zu beobachten. In senkrechter Richtung treten wiederum Interferenzfarben höherer Ordnung auf.

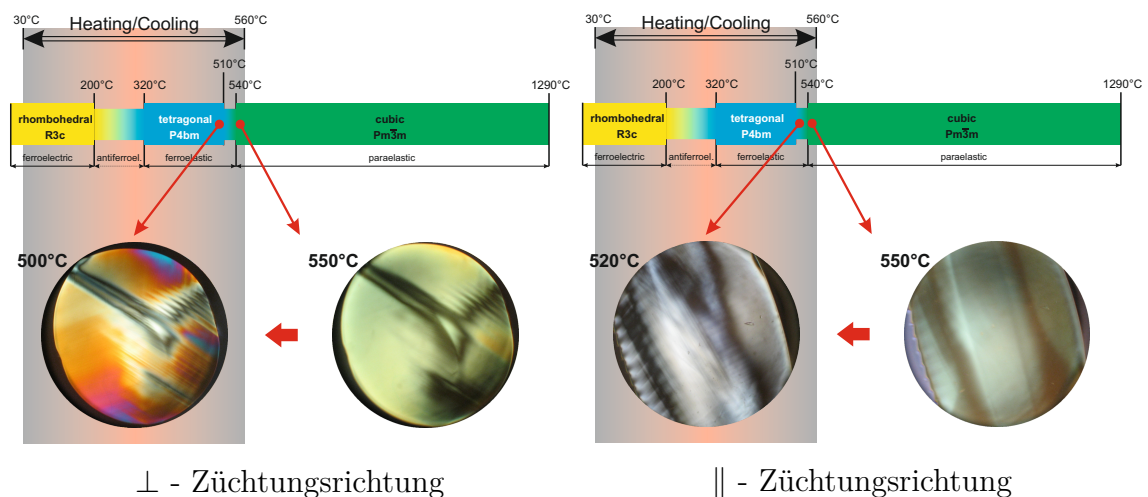
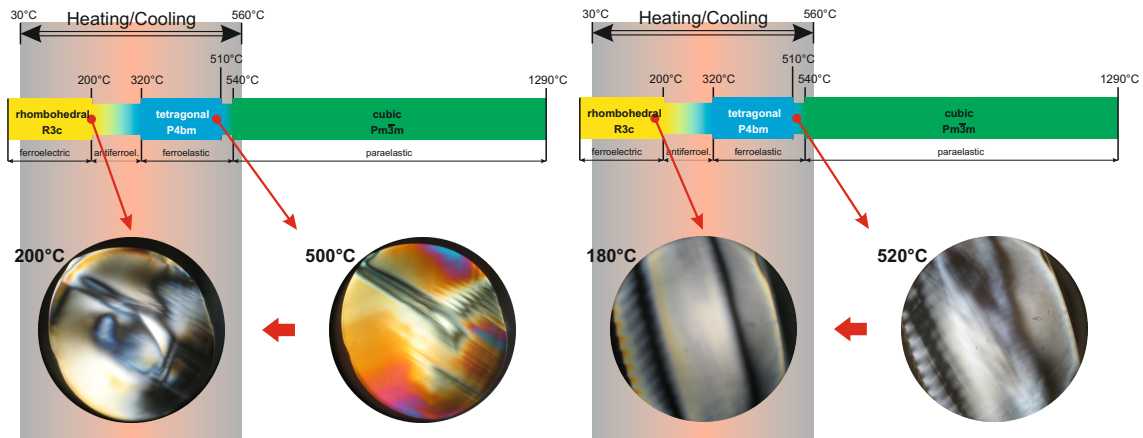


Abb. 3.97: BNT-μ-PD 1. Phasenumwandlung im Kühlzyklus

Der zweite Phasenübergang findet ungefähr 50 °C niedriger statt. Im linken Bild scheinen sich wieder Spannungen aufzubauen.

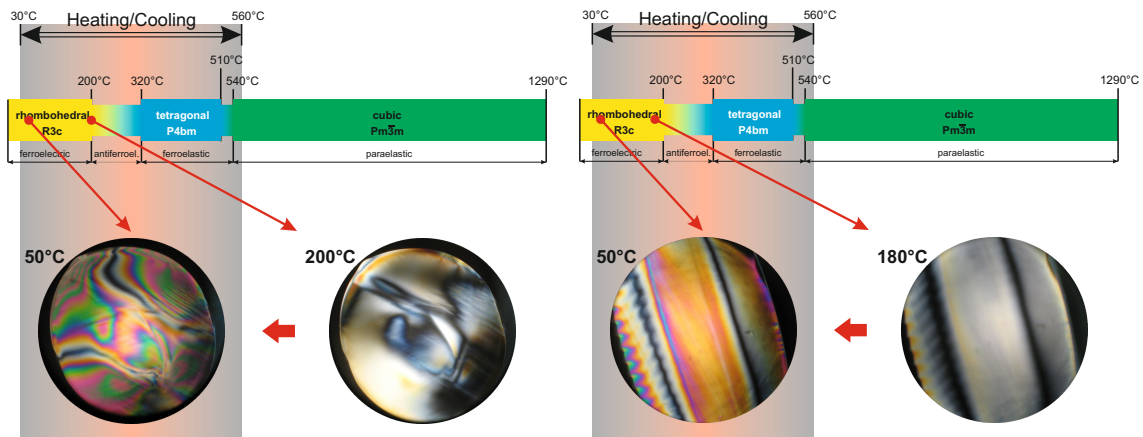


⊥ - Züchtungsrichtung

|| - Züchtungsrichtung

Abb. 3.98: BNT-μ-PD 2. Phasenumwandlung im Kühlzyklus

Im letzten Schritt werden bei beiden Präparaten höher geordnete Interferenzfarben sichtbar, so dass sich in etwa das Ursprungsbild der rhomboedrischen Phase (siehe Abb. 3.94) wieder herstellt.



⊥ - Züchtungsrichtung

|| - Züchtungsrichtung

Abb. 3.99: BNT-μ-PD 2. Phasenumwandlung im Kühlzyklus

II. BNBT-V6-Kristall ($x_{Ba}^{Schmelze}=0,1$) (111)-Fläche

Aus einem BNBT-Kristall mit 10% -Ba-Gehalt in der Schmelzeinwaage wurde ein ca. 100 μm dickes, beidseitig poliertes Plättchen für die Untersuchung im Heiz-/Kühlmikroskop präpariert. Die Abb. 3.100 bis 3.101 zeigen, dass BNBT bei dieser Dicke einen sehr geringen Gangunterschied aufweist. Zur anschaulicheren Darstellung wurden daher die Domänen-grenzen gelb markiert. Die Lage der Schnittellipse der Indikatrix wurde mit Hilfe eines Rot-I-Plättchens bestimmt und ist ebenfalls in gelb eingezeichnet.

Heizrichtung:

Bei 50 °C ist im Blickfeld nur eine „helle“ Domäne zu sehen. Ab ca. 185 °C erscheint eine weitere Domäne. Die Lage der Schnittellipse ist hier um 90 ° gedreht (siehe Abb. 3.100).

Bei ca. 247 °C verschwindet die erste Domäne.

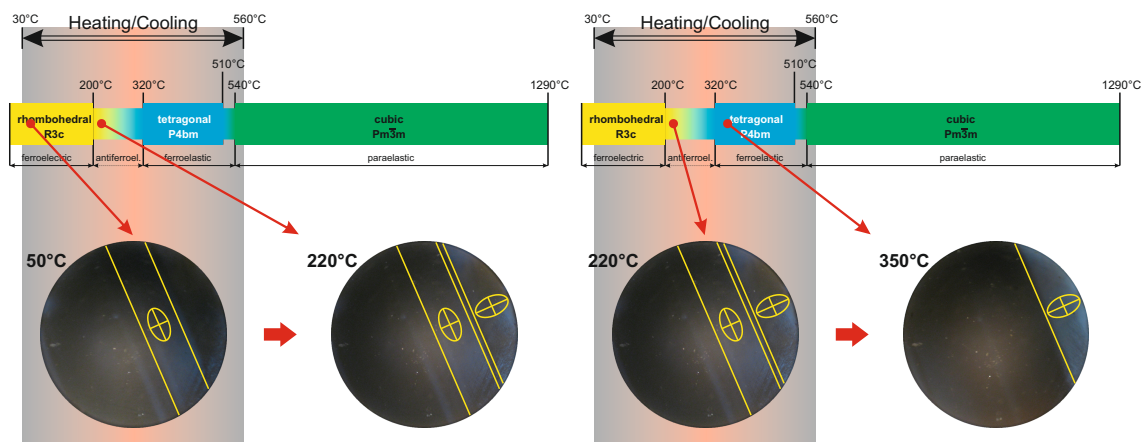


Abb. 3.100: BNBT-V6 1. Phasenumwandlung im Heizzyklus

Die zweite Domäne bleibt dann beim Heizen bis ca. 570 °C unverändert. Das Präparat wird bei ca. 580 °C isotrop und erreicht damit die kubische Phase.

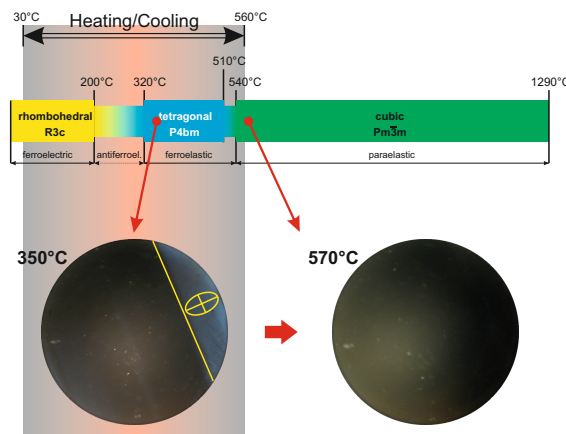


Abb. 3.101: BNBT-V6 2. Phasenumwandlung im Heizzyklus

Beim Kühlen treten die gleichen Domänen in umgekehrter Reihenfolge auf. Die erste Domäne erscheint bei ca. 500 °C. Die zweite Domäne (Schnittellipse um 90 ° gedreht) ist ab ca. 190 °C sichtbar. Bei 50 °C verschwindet dann die erste Domäne.

III. BNT-V34-Kristall (001)-Fläche

Für diese Untersuchung wurde ein Plättchen mit einer Dicke von ca. $500\text{ }\mu\text{m}$ benutzt.

Heizrichtung:

Die Fotos in Abb. 3.102 bis 3.103 wurden bei eingeschobenem Rot-I-Plättchen aufgenommen. Bei Raumtemperatur sind im Blickfeld senkrechte und waagerechte Domänen (ca. 90°) sichtbar. Der Gangunterschied nimmt beim Heizen ab, so dass ab ca. 244°C bläuliche und gelbliche Domänen (in Additions- und Subtraktionsstellung) auftreten. Dabei liegen blaue und gelbe Domänen sowohl in senkrechter als auch waagerechter Richtung abwechselnd nebeneinander. Bei ca. 305°C sind keine Domänen mehr sichtbar. Erhöht man die Temperatur nun weiter, treten ab ca. 317°C an gleicher Stelle wieder Domänen auf. Allerdings sind Additions- und Subtraktionsstellung im Vergleich zur Situation bei 244°C vertauscht.

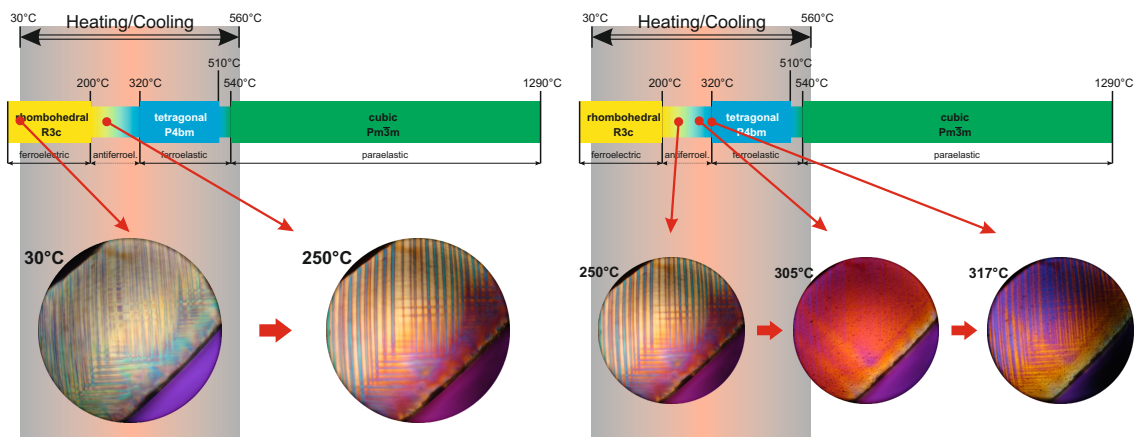


Abb. 3.102: BNT-V34 1. Phasenumwandlung im Heizzyklus

Der Gangunterschied wird danach bis ca. 520°C größer. Ab 553°C wird die kubische Phase erreicht.

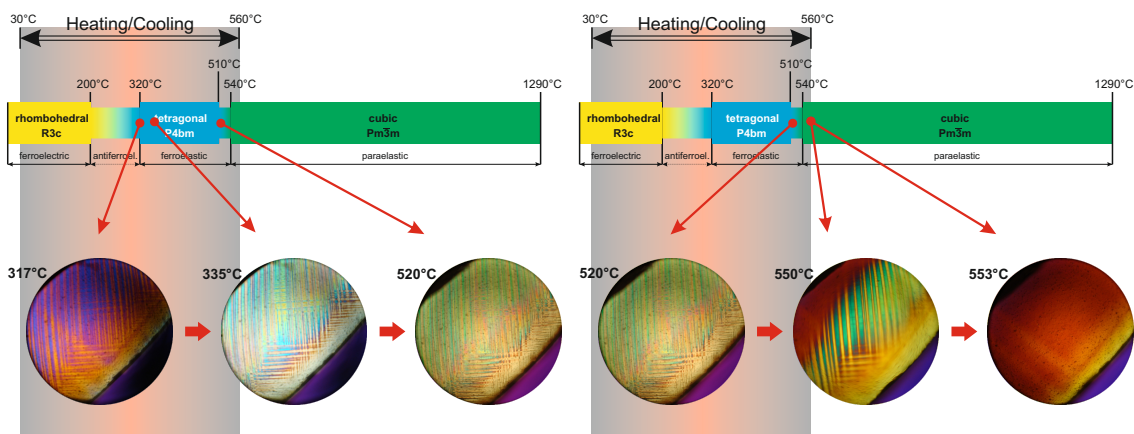


Abb. 3.103: BNT-V34 1. und 2. Phasenumwandlung im Heizzyklus

Die im Heiz-/Kühlmikroskop ermittelten Umwandlungstemperaturen aller gemessenen Proben sind der Tab. 3.11 zu entnehmen.

	Probenbezeichnung	PU - rhomb./tetra.		PU - tetra./kub.	
		$T_{Start} / ^\circ\text{C}$	$T_{End} / ^\circ\text{C}$	$T_{Start} / ^\circ\text{C}$	$T_{End} / ^\circ\text{C}$
heizen	$\mu\text{PD-}\perp\text{-Züchtungsr.}$	200	322	322	580
	$\mu\text{PD-}\parallel\text{-Züchtungsr.}$	160	329	329	580
	BNBT-V6	185	247	247	580
	$\mu\text{PD}(001)_{kub}$	168	325	495	525
	BNT-V34	244	317	520	553
	BNBT-V39	—	—	630	—
		PU - kub./tetra.		PU - tetra./rhomb.	
		$T_{Start} / ^\circ\text{C}$	$T_{End} / ^\circ\text{C}$	$T_{Start} / ^\circ\text{C}$	$T_{End} / ^\circ\text{C}$
kühlen	$\mu\text{PD-}\perp\text{-Züchtungsr.}$	580	550	550	264
	$\mu\text{PD-}\parallel\text{-Züchtungsr.}$	580	500	500	260
	BNBT-V6	580	218	218	150
	$\mu\text{PD}(001)_{kub}$	510	480	240	140
	BNT-V34	557	480	269	195
	BNBT-V39	—	600	—	—

Tabelle 3.11: Übersicht der Phasenumwandlungstemperaturen aus heiz-/kühlmikroskopischen Analysen

3.2.4.1 Doppelbrechungsanalyse

Die Doppelbrechungsanalyse (siehe Abschnitt 2.3.4.2) an einem BNBT Kristall ($x_{Ba}^{Kristall} = 0,1$) wurde in Zusammenarbeit mit Dr. S. Gorfman von der Universität Siegen durchgeführt.

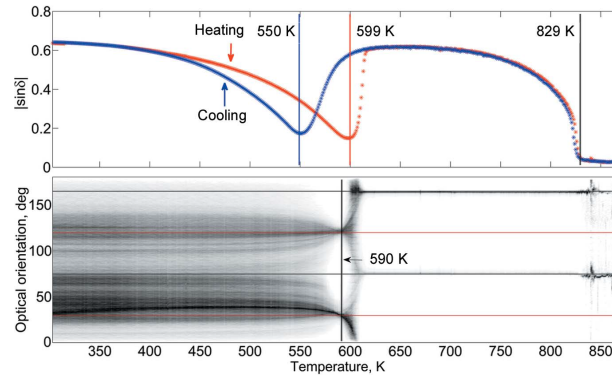


Abb. 3.104: BNT Probe $\{001\}_{kub}$ -Fläche, Gorfman 2012 [13]

In Abb. 3.104 aus [13] ist eine Messung am Beispiel von BNT gezeigt. Die zwei Phasenumwandlungen sind deutlich zu sehen. In der Heizrichtung ist die Umwandlungstemperatur von tetragonal zu rhomboedrisch (T_{R-T}) = 277 °C und in Kühlrichtung (T_{T-R}) = 326 °C.

Die Umwandlungstemperatur zwischen tetragonaler und kubischer Phase (T_{T-K} bzw. T_{K-T}) liegt in beiden Richtungen bei 556 °C. Für die Auswertung der Umwandlungstemperaturen wurden die Peakmaxima tangential bestimmt.

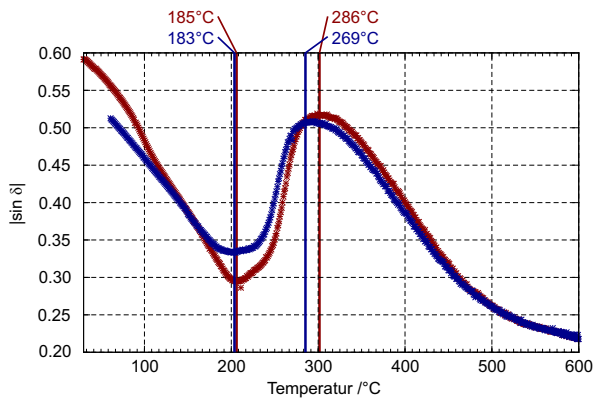


Abb. 3.105: BNBT - Probe 1

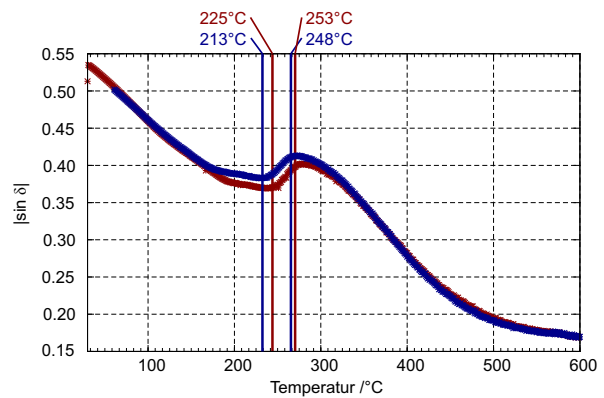


Abb. 3.106: BNBT - Probe 2

Für BNBT wurden zum Vergleich zwei Plättchen unterschiedlicher Orientierung aus dem Kristall des Versuchs V6 gemessen. Probe 1 mit einer Fläche $\perp [001]_{kub}$ und Probe 2 $\perp [110]_{kub}$.

Die Messungen der „Temperatur gegen $|\sin \delta|$ “ (Abb. 3.105 und 3.106) geben die Änderung der Doppelbrechung an. Die erste Phasenumwandlung (rhomboedrisch/tetragonal) erscheint in Probe 1 sehr breit und erstreckt sich von ungefähr 185–286 °C beim Aufheizen und 269–183 °C beim Abkühlen. In Probe 2 ist diese Zone wesentlich schmäler. Ungefähr 225–253 °C beim Aufheizen und 248–213 °C beim Abkühlen. Im Gegensatz zu BNT ist

die zweite Phasenumwandlung (tetragonal/kubisch) nicht deutlich zu erkennen. Auch bei 600 °C sind beide Proben noch nicht vollständig isotrop.

Abb. 3.107 bis 3.110 zeigen die Änderung der Orientierung δ der Schnittellipse bei Änderung der Temperatur. Die Intensität (auf 1 normiert) gibt die Häufigkeit des Auftretens einer bestimmten Orientierung bei einer bestimmten Temperatur in der beobachteten Kristallfläche an. Im Vergleich zu BNT (siehe Abb. 3.104) fällt auf, dass die Orientierungen wesentlich „ungeordneter“ sind. Wie schon bei den Messungen im Heiz-/Kühlmikroskop sind die Phasenübergänge nicht klar trennbar. Man kann trotzdem erkennen, dass die Umwandlungstemperaturen in beiden Proben ungefähr übereinstimmen und beim Kühlen zu niedrigeren Temperaturen verschoben sind.

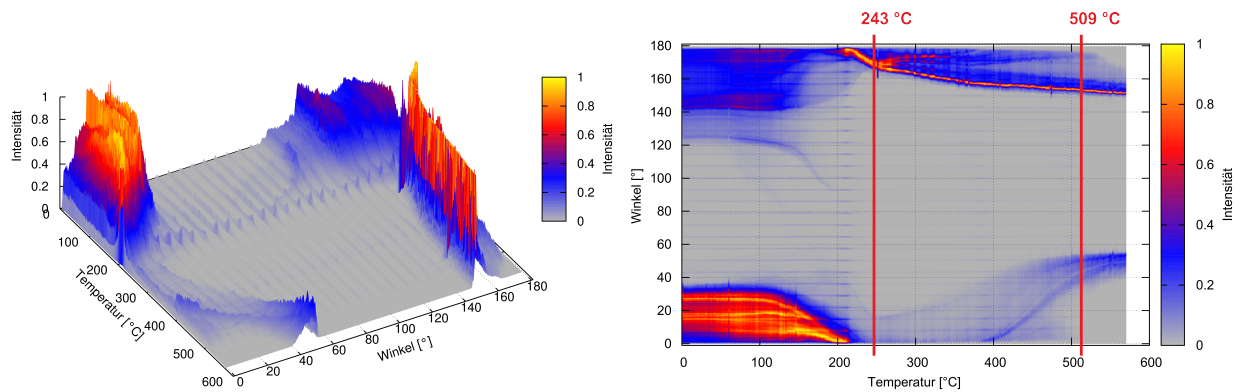


Abb. 3.107: Probe 1, Orientierung der Schnittellipse beim Aufheizen

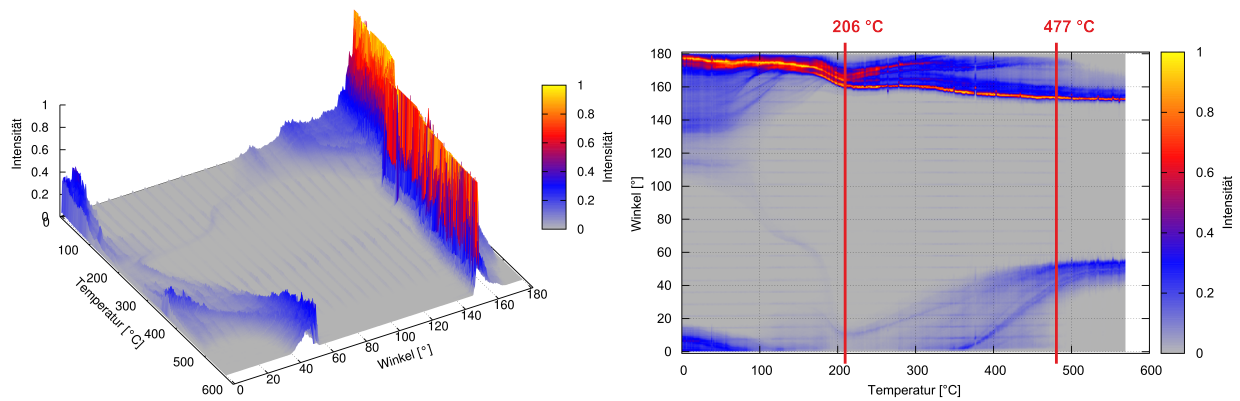


Abb. 3.108: Probe 1, Orientierung der Schnittellipse beim Abkühlen

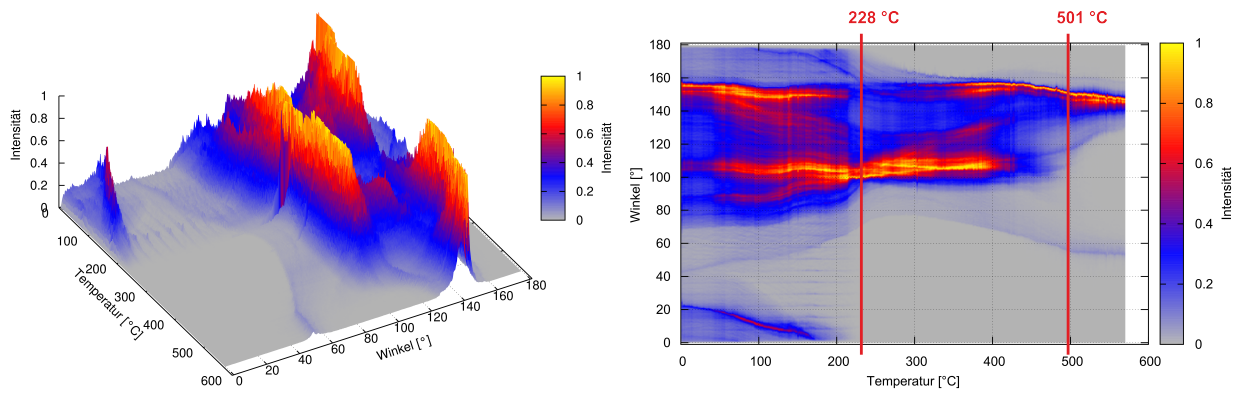


Abb. 3.109: Probe 2, Orientierung der Schnittellipse beim Aufheizen

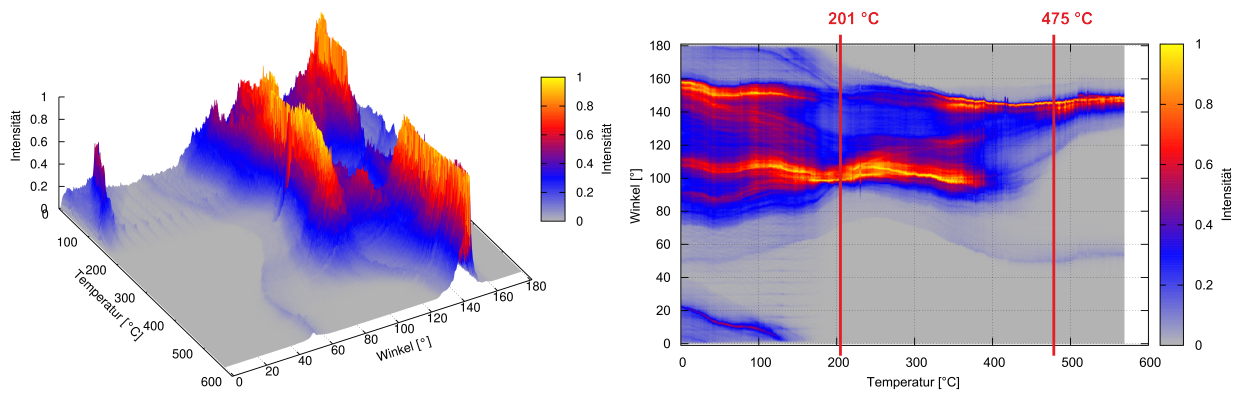


Abb. 3.110: Probe 2, Orientierung der Schnittellipse beim Abkühlen

Zusammenfassung der Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen:

Die Bereiche der Phasenumwandlungen konnten mit Hilfe der Heiz-/Kühlmikroskopie und Doppelbrechungsanalyse für TSSG- und μ PD-Kristalle unterschiedlicher Zusammensetzungen bestimmt werden. Ein Problem bei der Beobachtung im Heiz-/Kühlmikroskop stellt die Spannungsdoppelbrechung dar (siehe Seite 58). Die ohnehin schon sehr komplexe Domänenstruktur der Raumtemperaturphase wird dadurch noch einmal verzerrt. Richtungsabhängige Phänomene, wie das Verhalten der Schnittellipse bei Temperaturänderung oder das Erscheinungsbild der Domänenstruktur in verschiedenen Blickrichtungen führen dazu, dass die Wahrnehmung der Umwandlungstemperaturen für unterschiedliche Präparate der gleichen Kristallprobe abweicht (siehe Seite 58 ff.). Die Phasenumwandlungstemperaturen liegen in „Kühlrichtung“ meist niedriger als in „Heizrichtung“ und sind um etwa 20 bis 70 °C verschoben (siehe Tab. 3.11 und Abb. 3.111). BNBT oberhalb morphotroper Zusammensetzung (BNBT-V39) zeigt nur eine Phasenumwandlung, nämlich tetragonal zu kubisch bei ca. 630 °C (heizen) bzw. ca. 600 °C (kühlen).

Die Änderung der Doppelbrechung $|\sin \delta|$ ist stark richtungsabhängig (vergleiche Abb. 3.105 $\{001\}_{kub}$ und Abb. 3.106 $\{110\}_{kub}$). Auch in der Analyse der Orientierungen der Schnittellipsen über die Kristallfläche ist ein Übergang zwischen den einzelnen Phasen im Gegensatz zur scharfen Phasengrenze erkennbar. Die Auswertung der Lagen der Schnittellipse über die gesamte Fläche im gemessenen Temperaturbereich macht es aber möglich, die Temperaturen, die diese Übergangsbereiche trennen, genauer fest zu legen als in den heiz-/kühlmikroskopischen Messungen (siehe Abb. 3.111).

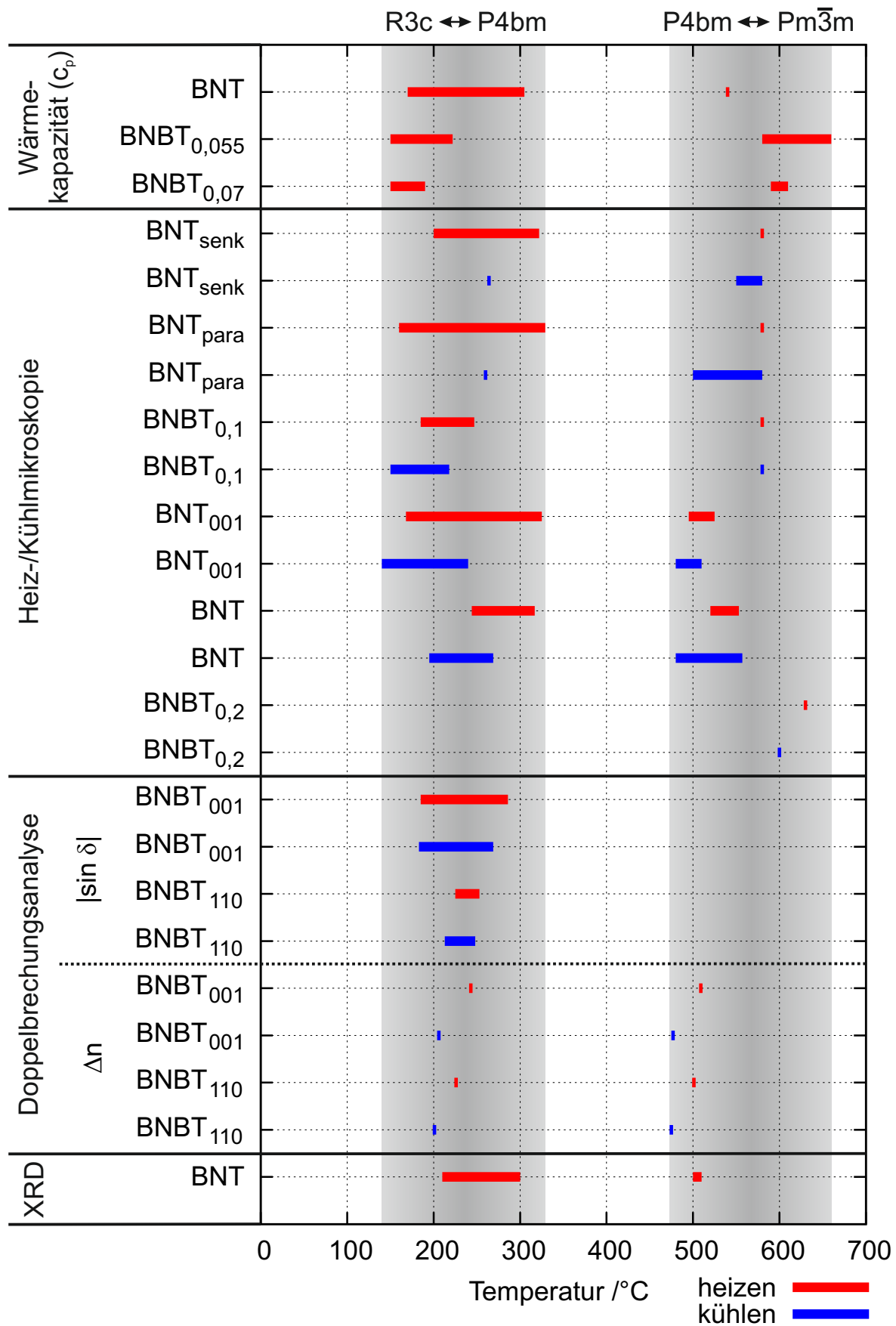


Abb. 3.111: Ermittelte Phasenumwandlungsbereiche aller in dieser Arbeit durchgeführten Messungen (Wärmekapazität, Heiz-/Kühlmikroskopie, Doppelbrechungsanalyse und temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie (XRD))

3.2.5 Härte- und Dichtebestimmung

Die Messungen der Härte nach Vickers wurden, wie in Abschnitt 2.3.6 beschrieben, an Kristallen aus der TSSG-Züchtung sowie an Proben aus Kleintiegelversuchen durchgeführt. In Abb. 3.112 und 3.113 sind die aufgenommenen Messabdrücke für die beiden BNBT-Proben V4 und V10 dargestellt. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind in Tab. 3.12 aufgelistet und mit den Messungen eines BNT μ PD-Kristalls verglichen.

Vickershärtemessung an der Probe BNBT-V4:

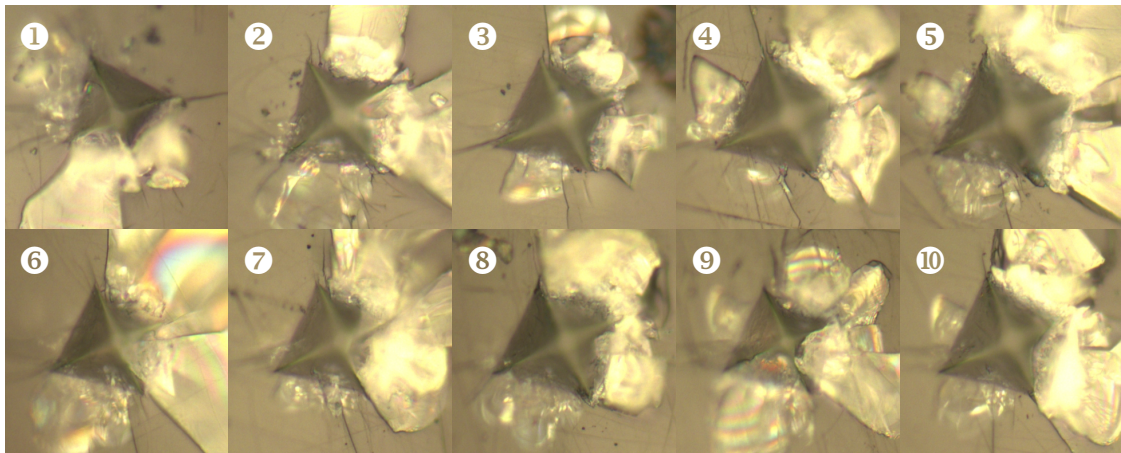


Abb. 3.112: Vickers-Abdrücke an einer BNBT-V4-Probe;
Bildbreite der Einzelbilder $\approx 70 \mu\text{m}$

Vickershärtemessung an der Probe BNBT-V10:

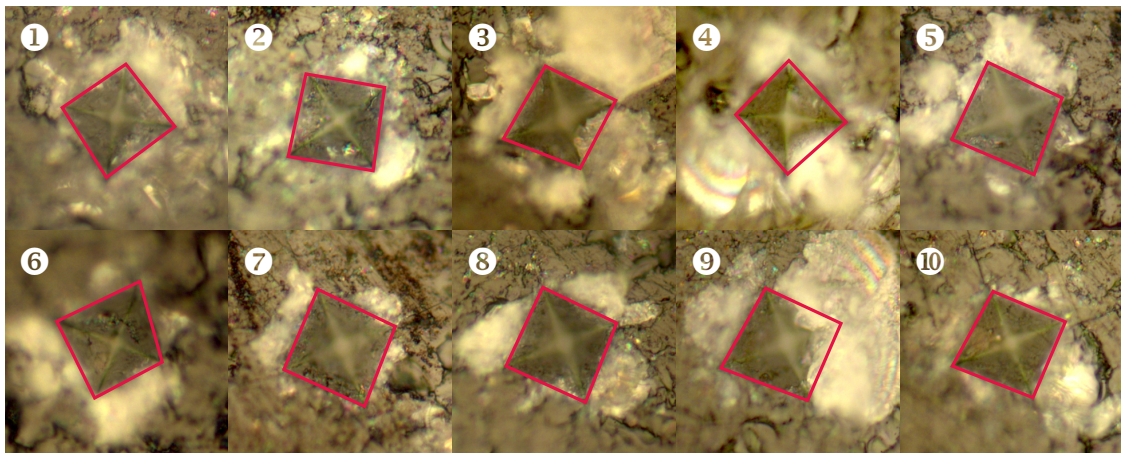


Abb. 3.113: Vickers-Abdrücke an einer BNBT-V10-Probe;
Bildbreite der Einzelbilder $\approx 70 \mu\text{m}$

Abdrucknr.	BNBT V4 (Abb. 3.112) $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,01$ HV /kp·mm ⁻²	BNBT V10 (Abb. 3.113) $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,01$ HV /kp·mm ⁻²	BNT μPD{111} (stöchiometrisch) HV /kp·mm ⁻²
1	601	576	575
2	491	601	596
3	507	546	657
4	494	542	524
5	392	651	442
6	524	561	564
7	535	593	511
8	461	614	557
9	606	568	684
10	488	610	628
∅	510(45)	586(45)	574(54)

Tabelle 3.12: Härtemessungen an TSSG- und μPD-Kristallen

Aus Tab. 3.12 ergibt sich eine mittlere Vickers-Härte von 510(45) kp·mm⁻² für V4, 586(28) kp·mm⁻² für V10 und 574(54) kp·mm⁻² für die μPD-Probe.

Vickershärtemessung an Kleintiegelproben mit verschiedenem x_{Ba} -Gehalt in der Schmelze:

Da die Schmelzgehalte vom tatsächlich im Kristall eingebauten Ba-Gehalt abweichen, wurde an Kleintiegelproben zwischen 2% und 12% x_{Ba} der Ba-Gehalt mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde bestimmt.

Abdrucknr.	BNBT $x_{Ba}^{Schmelze}$ 2% HV /kp·mm ⁻²	BNBT $x_{Ba}^{Schmelze}$ 4% HV /kp·mm ⁻²	BNBT $x_{Ba}^{Schmelze}$ 6% HV /kp·mm ⁻²	BNBT $x_{Ba}^{Schmelze}$ 8% HV /kp·mm ⁻²	BNBT $x_{Ba}^{Schmelze}$ 10% HV /kp·mm ⁻²	BNBT $x_{Ba}^{Schmelze}$ 12% HV /kp·mm ⁻²
1	518	536	512	477	577	524
2	527	507	517	487	617	580
3	545	574	506	504	527	592
4	504	533	590	574	545	587
5	563	547	556	574	535	603
6	522	550	574	593	531	564
7	500	559	556	524	584	593
8	477	603	583	556	581	561
9	549	587	604	593	486	547
10	404	516	542	574	588	580
∅	511(32)	551(24)	554(28)	546(38)	557(32)	573(19)

Tabelle 3.13: Vickers-Messungen an Kleintiegelproben

Wie man in den Abb. 3.112 und 3.113 sehen kann, gestaltet sich die Auswertung der Abdrücke in kristallinen Materialien als schwierig. Der Umriss, der idealer Weise quadratisch sein sollte, ist oft stark verzerrt. Darüber hinaus wird der vom Diamantstempel ausgeübte Druck an vielen Stellen durch Rissbildung und Materialabplatzungen abgebaut und so das Ergebnis der Härtemessungen verfälscht. Die mittleren Fehler liegen daher zwischen 3 % und 9 %. Trägt man die Härte nun gegen die in Abschnitt 3.2.2 ermittelten Ba-Gehalte der Kleintiegelproben auf, zeigt sich im gemessenen Bereich eine Zunahme der Härte bei erhöhtem Bariumgehalt.

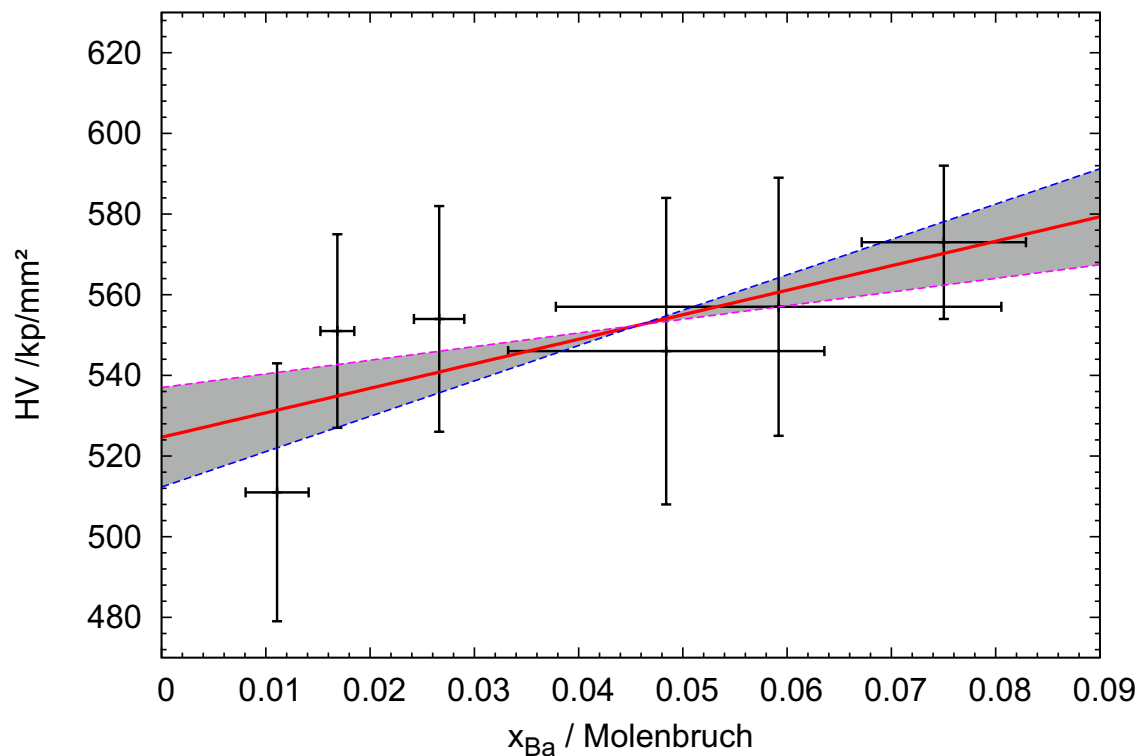


Abb. 3.114: Auswertung der Härtemessung mit verschiedenem x_{Ba} . In grau markiert ist der Bereich der minimalen und maximalen Abweichung der Ausgleichsgeraden (rote Linie).

Dichtemessungen, nach der Auftriebsmethode:

Wie in Abschnitt 2.3.6 beschrieben, wurden Dichtemessungen an Kleintiegelproben durchgeführt. Dafür wurden etwa $5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$ große Stücke aus den Proben heraus gesägt und die Oberflächen poliert, um die Bildung von Luftbläschen zu verhindern.

	2%	4%	6%	8%	10%	12%
Nr.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
1	5,83	5,94	5,83	5,76	5,71	6,02
2	5,81	5,87	5,90	5,76	5,68	6,07
3	5,84	5,84	5,85	5,76	5,73	6,03
4	5,84	5,94	5,85	5,69	5,69	5,97
5	5,88	5,94	5,86	5,77	5,73	5,95
6	5,81	6,02	5,86	5,74	5,69	5,95
7	5,85	5,86	5,87	5,81	5,73	5,98
8	5,82	5,94	5,87	5,76	5,71	6,01
9	5,84	5,94	5,83	5,76	5,71	5,94
10	5,81	6,02	5,90	5,82	5,69	5,93
Ø	5,83(2)	5,93(4)	5,86(2)	5,76(2)	5,71(2)	5,99(4)

Tabelle 3.14: Dichtemessungen an Kleintiegelproben

Wie schon bei den Härtemessungen wurden die Ergebnisse der Dichtemessungen gegen die mit Hilfe der Mikrosonde ermittelten Ba-Gehalte aufgetragen (siehe Abb. 3.115). Die Werte liegen zwischen $5,7$ und $6,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Eine gesetzmäßige Abhängigkeit vom Ba-Gehalt ist nicht erkennbar. Da es sich um in wenigen Stunden gewachsene Kleintiegelproben handelt, ist es möglich, dass sich Inhomogenitäten ausgebildet haben, z.B. Einschlüsse, die sich auf die Dichte der Proben auswirken.

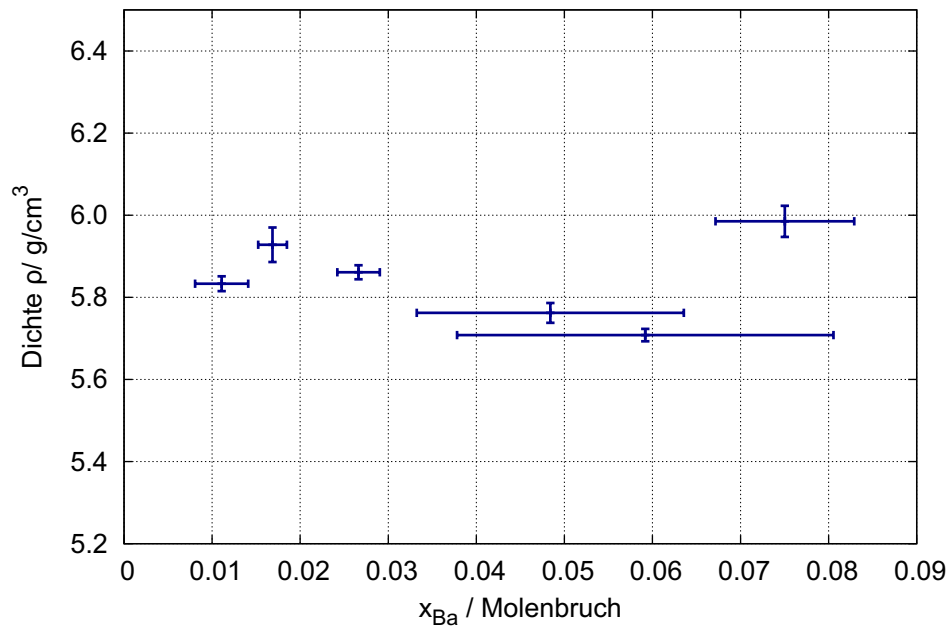


Abb. 3.115: Auswertung der Dichtemessung mit verschiedenem x_{Ba}

Schließlich wurde noch die Dichte und die Härte der Proben verglichen. Dabei zeigt sich, dass die Härte bei steigender Dichte innerhalb der Fehlergrenzen in etwa gleich bleibt.

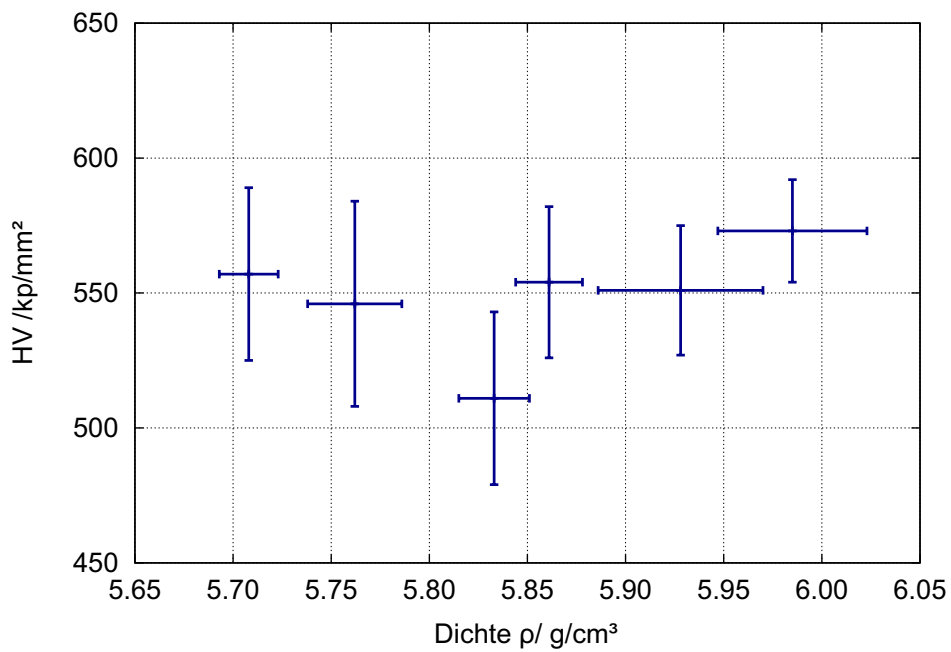


Abb. 3.116: Vergleich der Härte- und Dichtemessung mit verschiedenem x_{Ba}

3.2.6 Diffraktometrische Untersuchungen

Hochauflösende Röntgendiffraktometrie - „Reciprocal Spacemaps“

Bei den pseudokubischen Phasen der Systeme BNT und BNBT ist eine Unterscheidung der niedersymmetrischen Tieftemperaturphasen von der kubischen Hochtemperaturphase nur schwer möglich, da sich die Parameter der perowskitischen Struktur bei den Phasenübergängen nur wenig ändern. Vor allem über die Symmetrie der Raumtemperaturphase gibt es daher noch kontroverse Meinungen.

Im Wesentlichen werden heute zwei mögliche Symmetrien und Raumgruppen für diese Phase diskutiert. Aus früheren Messungen, die hauptsächlich auf Pulverdaten basieren, wurde dabei immer eine rhomboedrische Phase ($R3c$) angenommen.

Um die „durchschnittliche“ Symmetrie der Raumtemperatur-Phase besser zu bestimmen, wurden hochauflösende XRD-Untersuchungen an BNT durchgeführt. Das heißt, es wurden hochauflösende Karten des reziproken Raums erstellt, um die Aufspaltung der „Braggpeaks“ zu beobachten. Durch diese Analyse kann ein Rückschluss auf das vorhandene Tiltsystem (siehe Abb. 2.1, [37] und [59]) und damit die vorhandene Symmetrie gezogen werden. Dabei treten bei BNT eine Reihe von Peakaufspaltungen auf, die unter $R3c$ nicht erlaubt sind und eher auf die monokline Cc -Symmetrie schließen lassen [59].

Ein Beispiel für diese Untersuchung zeigt Abb. 3.117. In dem dargestellten Reflex der Art $\{220\}_{kub}$ ist eine klare Aufspaltung von ca. 0.4° erkennbar [59].

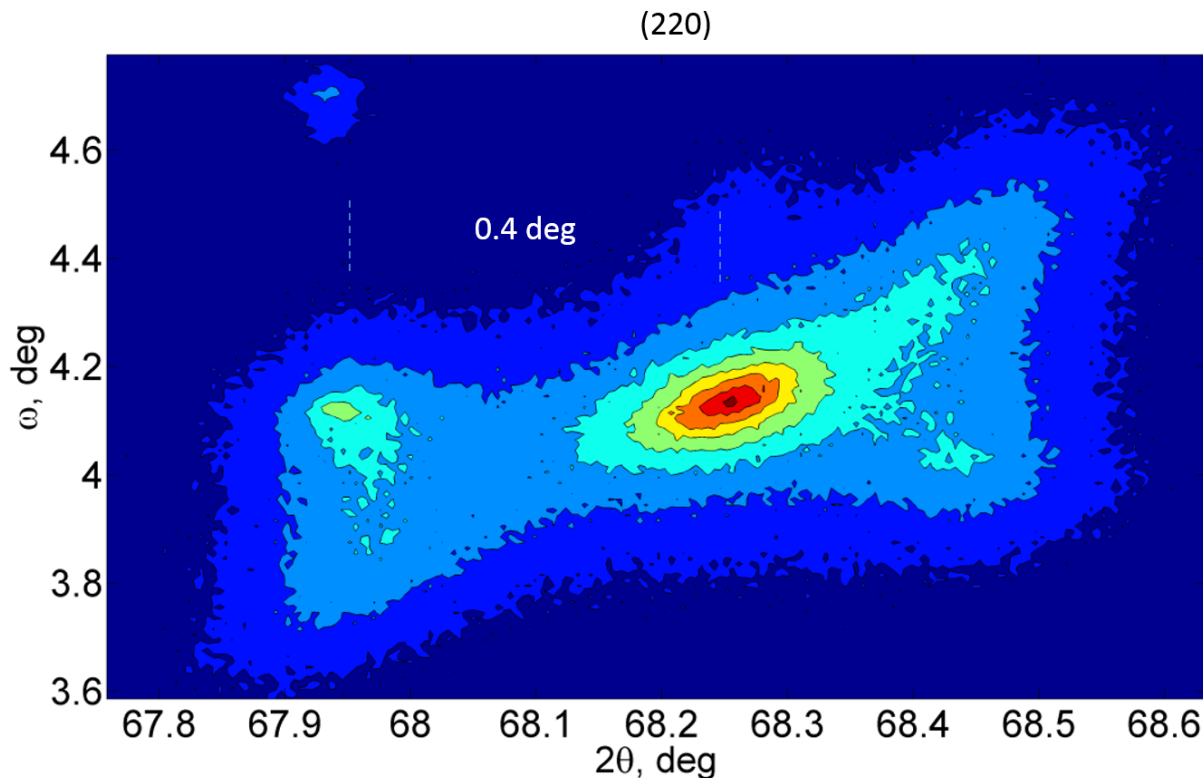


Abb. 3.117: 220-Reflex BNT (Gruppe Gorfman). Mit 2θ = Beugungswinkel und ω = Drehwinkel des Kristalls

In dieser Arbeit wurden in Kooperation mit Dr. S. Gorfman von der Universität Siegen an einer BNBT Probe ($x_{Ba}^{Schmelze} = 0,1$) mehrere Reflexe auf ihre Peakaufspaltung untersucht. Es zeigte sich aber, dass die strukturellen Eigenschaften dieser Probe auch bei Raumtemperatur noch sehr nahe an der kubischen Symmetrie liegen. Abweichungen sind daher nur schwer bis gar nicht zu beobachten.

Hier dargestellt ist zum einen ein Reflex der Art $\{220\}_{kub}$ (Abb. 3.118) und ein Reflex der Art $\{330\}_{kub}$. In beiden Fällen ist ein „Splitting“ nur bei extremer Vergrößerung an der Auflösungsgrenze möglich. Die ermittelten Abstände liegen bei $0,005^\circ$ (siehe Abb. 3.118) und $0,007^\circ$ (siehe Abb. 3.119) und sind damit etwa um den Faktor 100 geringer als im Fall von BNT. Es können bei dieser Auflösung nicht genügend Peakaufspaltungen verschiedener (HKL) beobachtet werden, um Aussagen über das Tiltsystem von BNBT bei Raumtemperatur zu treffen.

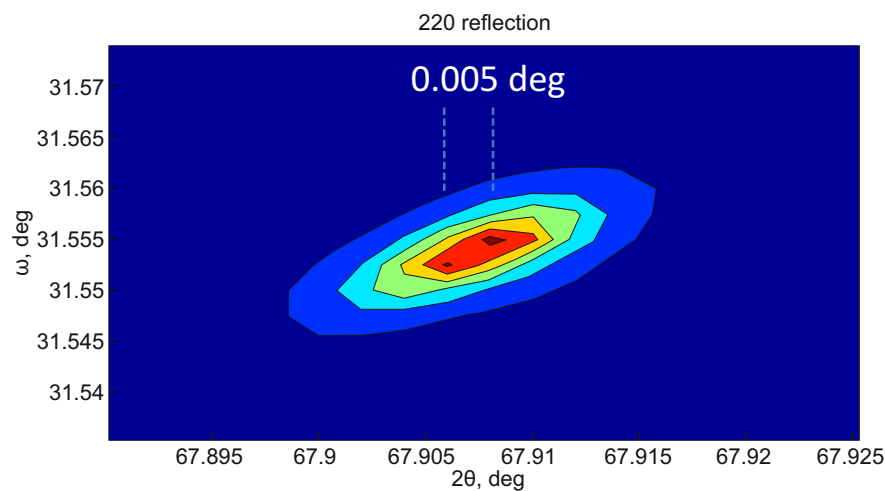


Abb. 3.118: 220-Reflex von BNBT. Mit 2θ = Beugungswinkel und ω = Drehwinkel des Kristalls

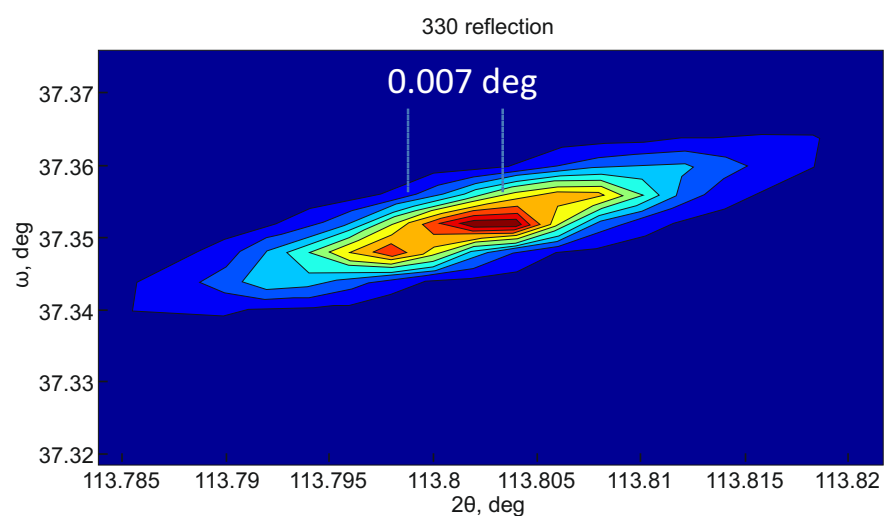


Abb. 3.119: 330-Reflex von BNBT. Mit 2θ = Beugungswinkel und ω = Drehwinkel des Kristalls

Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie

Um Aussagen über die Phasenumwandlungen in BNT anzustellen, wurde von einer (lichtmikroskopisch) einschluss- und störungsfreien Einkristallprobe ein Pulver hergestellt. Diese Probe wurde in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Gesing an der Universität Bremen temperaturabhängig gemessen. Dazu wurde ein „Philips X’Pert Pro“-Diffraktometer mit einer Cu- k_α -Röhre ($1,541 \text{ \AA}$) bei einer Spannung von 45 kV und einem Strom von 40 mA, benutzt. Kombiniert wurde die Anlage zur temperaturabhängigen Messung mit einem Anton-Paar HTK-1200N-Ofen. Die minimale Schrittbreite in 2θ betrug $0,001^\circ$, die Schrittdauer 45 s im Bereich von 30 bis 500°C und 60 s von 510 bis 1100°C . Die gesamten Messungen sind als 3D-Diagramm in Abb. 3.120 aufgetragen. Peakaufspaltungen können nicht beobachtet werden, da die Änderungen im Diffraktogramm, wie schon in den vorangegangenen röntgenographischen Messungen, minimal sind. Lediglich in der aufgenommenen Intensität einzelner Reflexe sind über den gemessenen Temperaturbereich signifikante Veränderungen zu verzeichnen.

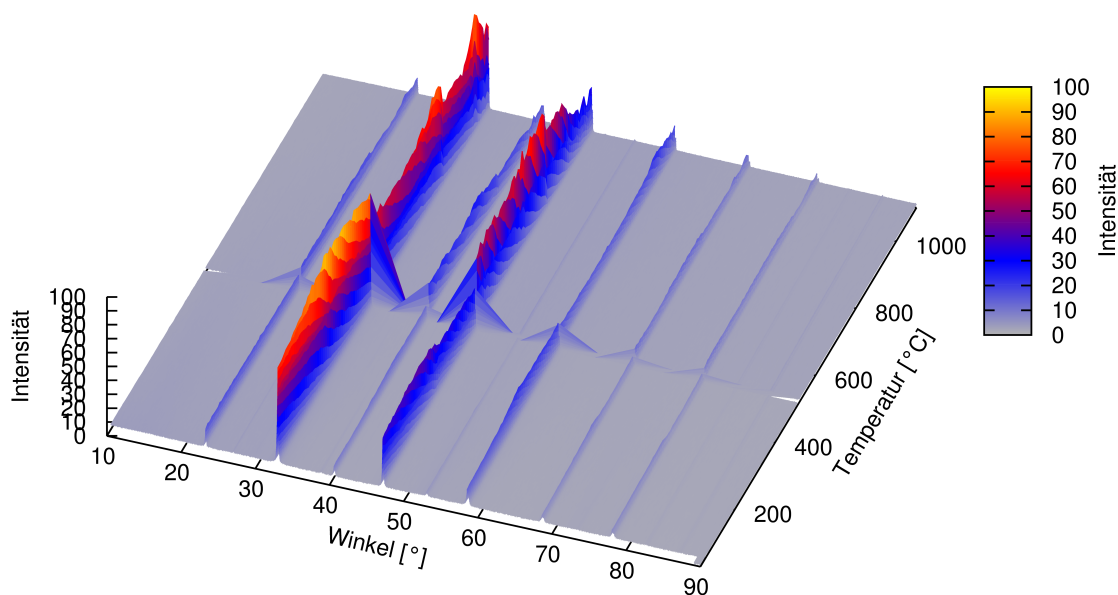


Abb. 3.120: Temperaturabhängige XRD-Messungen von 30°C bis 1100°C in 10°C -Schritten

Abb. 3.121 zeigt die relative Intensität (auf den stärksten Reflex normiert) von sechs Reflexen. Diese wurden für die kubische Hochtemperaturphase indiziert. Die bekannten Bereiche der Phasenumwandlungen sind grau hinterlegt. Man erkennt, dass sich die (110), (200) und (211) Reflexe in etwa mit den erwarteten Umwandlungstemperaturen korrelieren lassen. Um genauere „Eintritts- und Austrittstemperaturen“ in die Bereiche der Phasenumwandlungen festzulegen, wären an dieser Stelle aber weitere Messungen, z.B. über Neutronenbeugung notwendig, um die Auflösung des Diffraktogramms zu erhöhen.

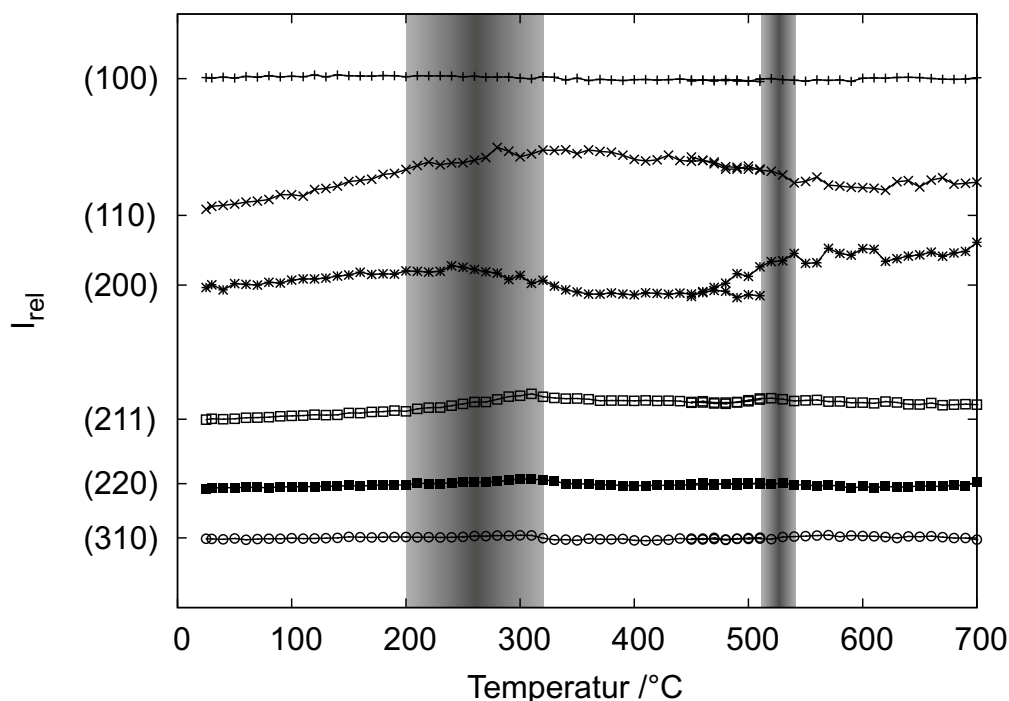


Abb. 3.121: Temperaturabhängige XRD-Messungen von 30 °C bis 700 °C in 10 °C-Schritten

Die Komplexität der möglichen Phasenbeziehungen im perowskitischen System wird deutlich, wenn man sich die Gruppe/Untergruppe-Beziehungen zwischen der kubischen Raumgruppe der Hochtemperaturphase $Pm\bar{3}m$ und $R3c$, einer der beiden möglichen Raumgruppen der Raumtemperaturphase anschaut (siehe Abb. 3.122). Die Beziehungen zwischen der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ und der anderen aktuell diskutierten Raumtemperaturphase: der Raumgruppe Cc [59, 13], sind durch ihre Komplexität in dieser Form gar nicht mehr darstellbar.

Da es sich in der gesamten Kaskade von Phasenumwandlungen um Strukturen mit pseudokubischen Charakter handelt, sind die röntgenographisch zu beobachtenden Änderungen darüber hinaus sehr gering. Die hohe Absorption, der bismuthaltigen Proben macht sich im Untergrund der Röntgenmessungen bemerkbar. Außerdem ist die Profilform der Peaks nicht immer konsistent. Diese Probleme machen es unmöglich, die winzigen strukturellen Änderungen, die sich durch die Tilts der Kationenoktader ergeben, eindeutig zu zuordnen, wie es Glazer 1975 [40] an Neutronenmessungen (die annähernd Untergrund frei sind) gezeigt hat.

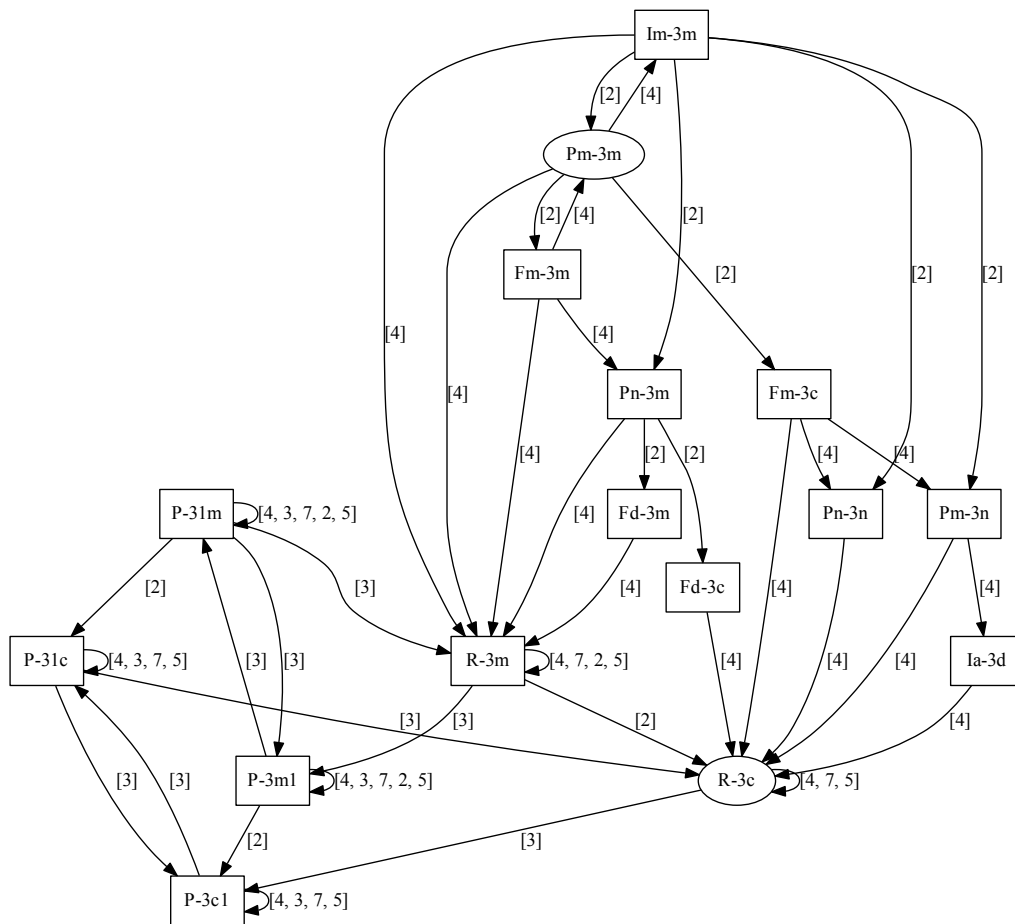


Abb. 3.122: Gruppe/Untergruppe-Beziehungen $Pm\bar{3}m \leftrightarrow R\bar{3}c$ [60]

Röntgenpulverdiffraktometrie zur Bestimmung der Gasphase

Die Messungen wurden an einem Pulverdiffraktometer MP 198 der Firma Stoe durchgeführt. Aufgenommen wurden die Diffraktogramme im 2θ -Bereich von 5 bis 100° mit einer Schrittbreite von $0,03^\circ$. Die Belichtungsdauer betrug eine Stunde. Die Röntgenstrahlung wurde von einer $\text{CuK}\alpha$ -Röhre mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einer Stromstärke von 20 mA erzeugt. Die Auswertung erfolgte über die WinXPow-Software der Firma Stoe.

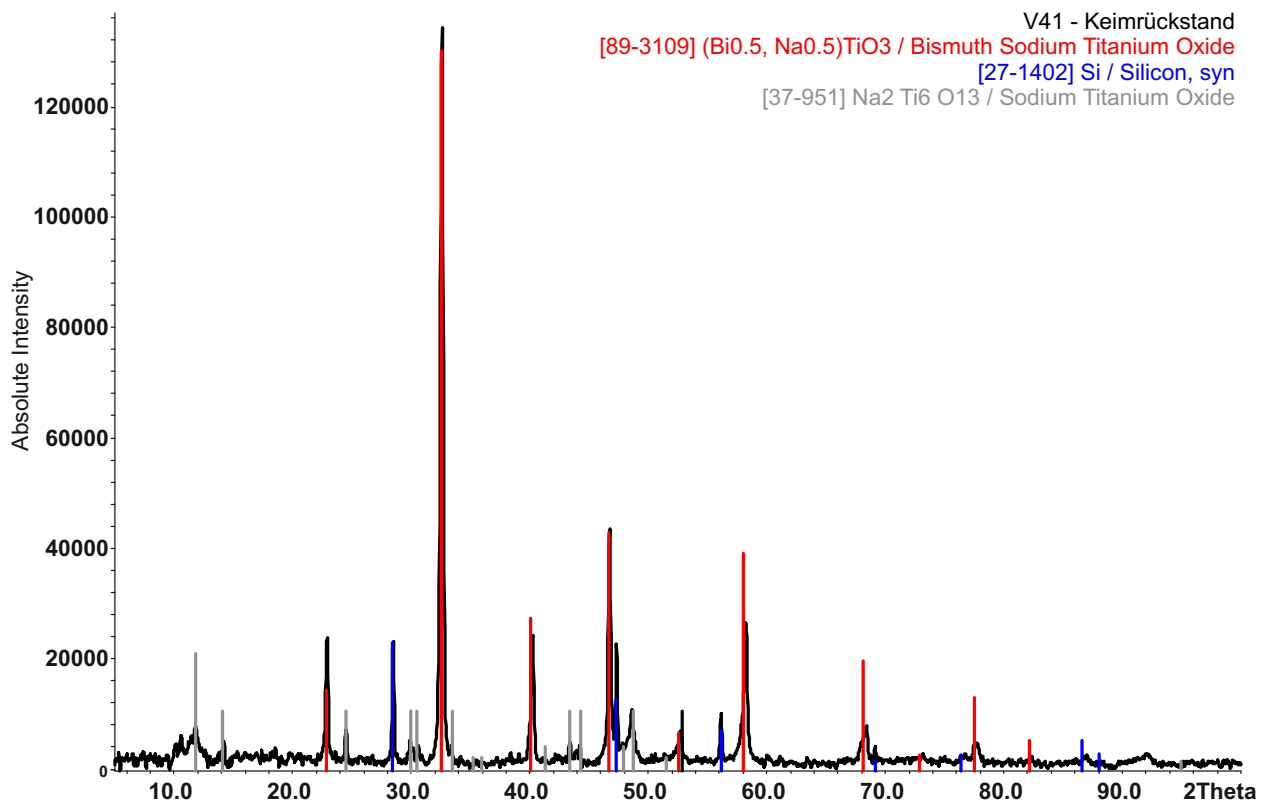


Abb. 3.123: Identifizierbare Phasen am Impfkristallhalter-Rückstand (mit Si-Std.)

Untersucht wurden zum einen die kristallinen „Reste“, die im Impfkristallhalter nach einem gescheiterten Züchtungsversuch zurück blieben, sowie der „Belag“ der Züchtungsstange nach einem erfolgreichen Züchtungsversuch.

In den Rückständen am Impfkristallhalter (Abb. 3.123) lässt sich neben einem Rest an BNT auch noch die Phase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ finden.

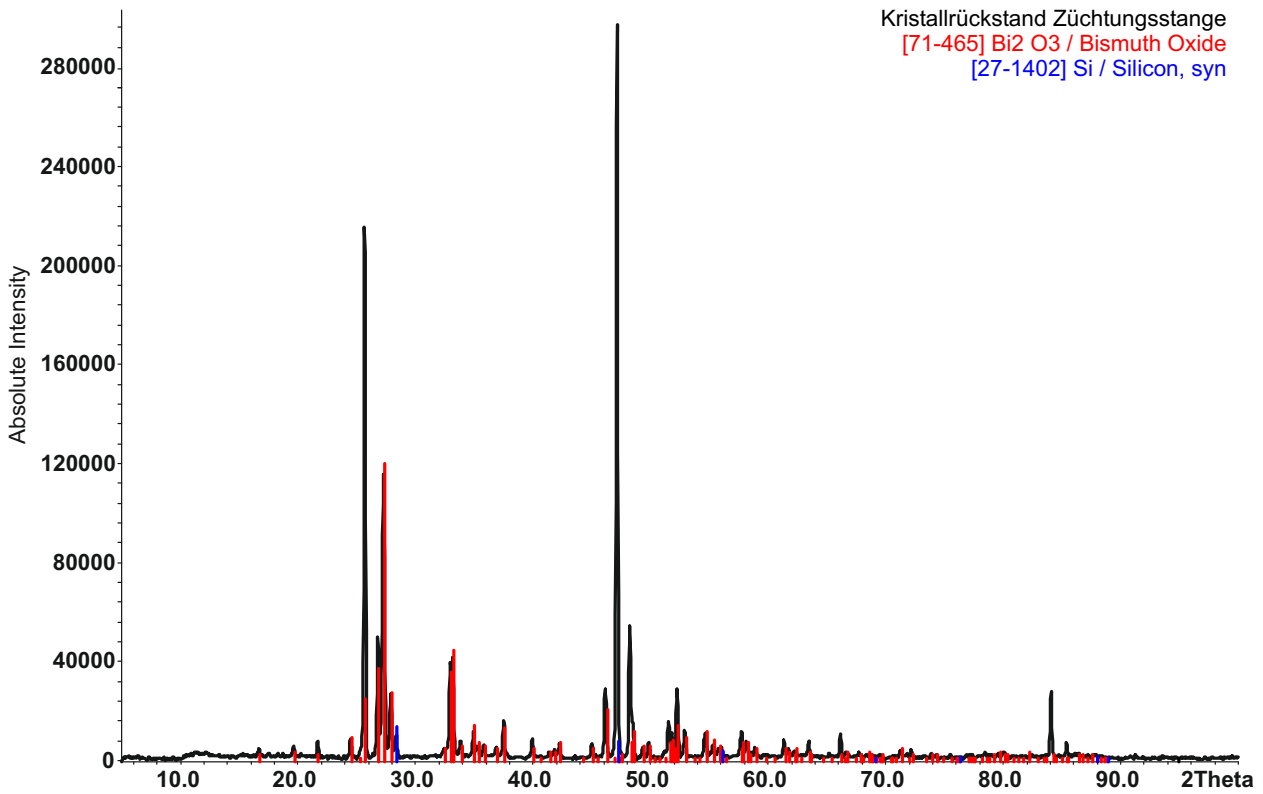
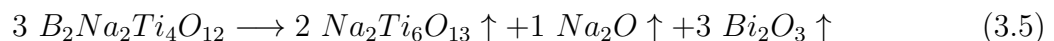


Abb. 3.124: Identifizierbare Phasen an der Züchtungsstange (mit Si-Std.)

An der Züchtungsstange (Abb. 3.124) ist vor allem α -Bi₂O₃ zu finden. Wenn man nun davon ausgeht, dass die Dampfphase aus mehr oder weniger stöchiometrischem BNT ausgasst, und aus den Hauptkomponenten Bi₂O₃ und Na₂Ti₆O₁₃ besteht, so sind 3 Mol Bi₂Na₂Ti₄O₁₂ für die Erzeugung von einem Mol Na₂Ti₆O₁₃ notwendig. Es ergibt sich also:



Um jetzt daraus die prozentuale Zusammensetzung der Gasphase abschätzen zu können, muss man die Komponenten in Gewichtsprozente überführen. D.h.:

3 Mol Bi ₂ Na ₂ Ti ₄ O ₁₂	≐	2542,3594 g	davon sind:
2 Mol Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	≐	1082,5035 g	→ 42,58 %
1 Mol Na ₂ O	≐	61,9789 g	→ 2,44 %
3 Mol Bi ₂ O ₃	≐	1397,877 g	→ 54,98 %

und

Kapitel 4

Diskussion

Die Hauptmotivation dieser Arbeit bestand darin, experimentell und analytisch neue Erkenntnisse für die Einkristallzüchtung von $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) und $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ (BNBT) zu gewinnen. Da der Schmelzpunkt von BNT bei 1291°C und für BNBT (je nach Ba-Gehalt) nur 10 bis 20°C niedriger liegt, kamen von den (am Institut für Kristallographie der Universität zu Köln) zur Verfügung stehenden Kristallzüchtungsmethoden nur die TSSG-Methode und die Czochralski-Methode in Betracht.

Die kombinierten DSC-/TG-Messungen ergaben in der ersten Heizmessung für BNT ein grundsätzlich kongruentes Schmelzverhalten. Die Probe unterliegt allerdings, durch Evaporation der volatilen Komponenten (Na_2O und Bi_2O_3), einer gewissen „Alterung“. Das TG-Signal zeigt einen Verlust von ca. 3 % der Probenmenge. Im zweiten Heizzyklus verhält sich BNT daher inkongruent. Auch bei den untersuchten BNBT-Proben ist dieses Verhalten zu beobachten. Die Czochralski-Methode ist deswegen für die Kristallzüchtung von BNT und BNBT ungeeignet.

Insgesamt wurden 41 Versuchsansätze von BNT und BNBT für die TSSG-Methode vorbereitet. Die BNT-Versuche wurden mit einem „Flux“ von 10 Gew.-% Überschuss (in Bezug auf die Gesamteinwaage) an Na_2O und Bi_2O_3 durchgeführt, um erstens die Schmelztemperatur zu erniedrigen und zweitens dem „Verdampfungsverlust“ dieser Komponenten entgegenzuwirken. Diese Fluxzusammensetzung wurde über Kleintiegelversuche ermittelt. BNBT-Kristalle wurden mit Schmelzeinwaagen zwischen 5,5 und 20 Mol-% BaO-Anteil gezüchtet.

Während der Experimente wurden „Wägekuren“ aufgezeichnet, die Auskünfte über den jeweiligen Züchtungsverlauf gaben. Die digitale Echtzeitaufnahme dieses Signals, die in den späteren Versuchen angewendet werden konnte, ermöglichte ein schnelleres Eingreifen bei Störungen im Wachstumsprozess und ein besseres Verständnis der auftretenden Probleme. Außerdem konnte für den verwendeten Aufbau eine Verdampfungskonstante K_{verd} von etwa $34\text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ bestimmt werden. Die Zusammensetzung des Ansatzes ändert sich damit im zeitlichen Verlauf einer Züchtung. Im „Oswald-Miers-Bereich“ kann diese Zusammensetzungsänderung (ähnlich wie die Verdunstung von Wasser bei wässrigen Lösungen) als treibende Kraft für die Züchtung ausgenutzt werden. Dies führt zu einem gleichgewichtsnahem Wachstum. Werden Ansätze mehrfach verwendet, müssen aber gegebenenfalls Starttemperaturen und Abkühlraten angepasst werden.

Die Qualität und das Volumen der BNT- und BNBT-Kristalle wird bei der TSSG-Züchtung durch mehrere Faktoren eingeschränkt: Für die Unterkühlung der Schmelze steht nach den DSC-Ergebnissen nur ein kleiner Temperaturbereich von etwa 9 K zur Verfügung. In der Praxis liegt die Unterkühlungsgrenze durch das Auftreten von Fremdkristalliten sogar bei weniger als 9 K unter der Schmelztemperatur. Da die Temperaturstabilität des TSSG-Ofens etwa (± 1 °K) beträgt, wirkt eine „thermische Belastung“ auch auf die Impfkristalle ein. Im Kontaktbereich zwischen Impfkristall und Platindraht sind nach Beendigung eines Versuches häufig Einschnürerscheinungen zu erkennen. Impfkristalle können auch vollständig abschmelzen. Wie oben erwähnt, ist ein weiterer Effekt des geringen Unterkühlungsbereichs das Auftreten von Fremdkristalliten. Diese schränken den Wachstumsraum des „Hauptkristalls“ ein und können an diesem anwachsen. Ist die Unterkühlungstemperatur zu gering gewählt, tritt darüber hinaus dendritisches Wachstum auf.

Ein weiteres Problem ist die Korrosivität der Schmelze. Sowohl die Impfkristalle als auch die Platindrähte und das Tiegelmaterial sind vom Verschleiß betroffen.

Um die TSSG-Methode für BNT und BNBT zu optimieren, wären mehrere Anpassungen nötig. Zunächst müsste eine Impfkristallkühlung realisiert werden, um Impfkristallverluste zu vermeiden. Dabei darf aber die Unterkühlung der Schmelze nicht beeinflusst werden. Auch eine „Abschirmung“ des Impfkristalls vor der aggressiven Gasphase wäre erstrebenswert. Um das Volumen der Kristalle zu erhöhen, wären erhebliche Anstrengungen erforderlich. Eine verbesserte Temperaturkontrolle müsste realisiert werden. Optimalerweise sollte die Regelung aller drei Zonen des TSSG-Ofens im Bereich von $\pm 0,01$ K stabil sein, um eine möglichst flache Abkühlrampe im schmalen Unterkühlungsbereich zu garantieren. Auch die im Kristall auftretenden „Spannungen“ könnten so eventuell minimiert werden. Der Einsatz von Impfkristallrotation, -translation oder größeren Tiegeldurchmessern konnte hingegen nicht zur Verbesserung der Kristallqualität beitragen.

Wie Park et al. [61] berichten, treten an den von ihrer Gruppe gezüchteten BNT-Kristallen nadelförmige Aufwachsungen auf, deren Zusammensetzung in das System Na_2O - TiO_2 eingeordnet werden konnte. Auch in dieser Arbeit konnten diese „Nadeln“ gefunden werden. Aus einem „Rückstand“ am Impfkristallhalter konnte genug Material gesammelt werden, um diese Phase mittels XRD zu untersuchen und als $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ zu identifizieren. Massiv traten diese Aufwachsungen auch auf der Oberfläche von BNBT-Kristallen auf. Mittels REM- und EMPA-Messungen konnte neben Na und Ti auch Ba aber kein Bi in diesen Kristalliten nachgewiesen werden. Durch einen geeigneten Flux aus 10 Gew-% Na_2O und Bi_2O_3 konnten diese Aufwachsungen im Fall von BNT verhindert werden.

Es stellt sich aber trotzdem die Frage, wie diese Kristallite entstehen. Die in Abschnitt 3.2.6 angestellten Überlegungen zur Gasphase sind bisweilen noch recht spekulativ. Als sicher gilt jedoch, dass Bi_2O_3 über die Gasphase transportiert wird und sich daher an der Ofenwan-

dung und im oberen Bereich der Keimstange abscheidet. Die $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{:Ba}$ -Nadeln treten hauptsächlich auf der Oberfläche der gewachsenen BNBT-Kristalle auf, sie konnten aber auch im inneren des Kristalls (Hohlräume) und am Impfkristallhalter nachgewiesen werden. Allerdings scheiden sich diese Kristallite nicht wie Bi_2O_3 an der Keimstange oder Ofenwand ab.

Die beiden folgenden Möglichkeiten erscheinen als Erklärung hierfür plausibel:

1. Im Fortschritt des Versuchs kommt es, durch eine Verschiebung der Zusammensetzung in der Schmelzphase, zum Wachstum der $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (bzw. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{:Ba}$)-Kristallite. Diese treten hauptsächlich an der Oberfläche des gewachsenen Kristalls auf, da sie sich erst mit der Konzentrationsverschiebung durch Abdampfung von Bi_2O_3 entwickeln.

2. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ wird über die Gasphase transportiert und scheidet sich nach dem Abheben des Kristalls auf diesem ab. Die Kristallite im Inneren des Kristalls könnten dann dadurch erklärt werden, dass $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sich in der „Animpfphase“ auf der Animpffläche abscheidet (der Impfkristall wird etwa 30 Minuten in geringem Abstand über der Schmelze „vorgewärmt“). Die gefundenen Nadeln befanden sich auch direkt am Kontaktbereich zwischen Impfkristall und Kristall. Da die $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -Kristallite in einem „Hohlraum“ gefunden wurden, könnten auch Gasbläschen eingeschlossen worden sein.

Park et al. [61] zeigten außerdem, dass durch das Entweichen der volatilen Komponenten aus der Schmelze und die damit verbundene Verarmung der Schmelze an Bi_2O_3 ein Bi-Defizit in BNT-Kristallen entsteht. Eine Abweichung vom 1:1 -Verhältnis zwischen Na und Bi ist die Folge. Die EMPA-Messungen dieser Arbeit bestätigen diese Beobachtung in BNT- und BNBT-Kristallen. Das mittlere Bi:Na Verhältnis betrug 1:1,26. Es sind also gewisse Stöchiometrieverschiebungen möglich.

Das Verhältnis von A- und B-Kationen (und damit die Besetzung von A- und B-Positionen) scheint allerdings bei den meisten TSSG-Kristallen gut erfüllt zu sein. Abweichungen sind erst bei hohen Ba-Gehalten zu sehen. Auch in den schneller kristallisierten (teilweise verzwilligten) Kleintiegelproben ist eine Abweichung vom 1:1 Verhältnis A- : B-Kation erkennbar. Die kristalline Qualität dieser Proben ist geringer.

Mit Hilfe der Mikrosonde wurde auch die Distribution von Ba im Kristall, das heißt das Verhältnis des Bariumgehalts in der Schmelzphase zum Bariumgehalt im Kristall, bestimmt. Im untersuchten Bereich (0 bis 20 Mol-% BaO in der Schmelze) scheint diese Verteilung einem linearen Zusammenhang zu folgen. Kristallzusammensetzungen können damit (in diesem Bereich) extrapoliert werden.

Durch Kontakte zum IKZ-Berlin war es möglich, BNT und BNBT über die μPD -Methode zu züchten. Auch bei dieser Methode sind volatile Anteile problematisch. Besonders bei BNBT wird die Zusammensetzung derart verändert, dass die Durchführung eines Versuchs schwierig wird. Das Schmelzverhalten erscheint inkongruent, so dass die Schmelze stark unterkühlt

werden muss. In der Folge sind die Kristalle sehr stark getrübt. Sie eignen sich nicht mehr für die weitere optische Untersuchung.

BNT konnte in lichtoptisch klarer Qualität hergestellt werden. Durch die schnellen Züchtungsraten und großen Temperaturdifferenzen in der μ PD-Anlage sind die inneren Spannungen des Kristalls besonders groß.

Die $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -Kristallite konnten bei der μ PD-Züchtung nicht gefunden werden.

Die Phasenumwandlungsbereiche wurden mit Hilfe von Heiz-/Kühlmikroskopie, Doppelbrechungsanalyse, $c_p(T)$ -Messungen und XRD untersucht. Dabei konnte der Einfluss der Relaxoreigenschaften von BNT und BNBT [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20] eindeutig bestätigt werden. Die Umwandlungsbereiche stellen sich als relativ breit heraus, stimmen aber grundsätzlich in den verschiedenen Methoden miteinander überein. Je nach Analyse sind die Grenzen schärfer oder verschwommener. Bei allen Methoden ist (soweit vorhanden) zwischen Aufheiz- und Abkühlvorgang zu unterscheiden. Die Temperaturen des Abkühlvorgangs liegen meist niedriger als beim Heizen. Leider konnten auch die röntgendiffraktiven Methoden keine weiteren Aufschlüsse über die Symmetrie der Raumtemperaturphase geben. In der Auflösung der Röntgendiffraktogramme erscheinen die einzelnen Röntgenpeaks zu undifferenziert, so dass eine Analyse der Peakaufspaltungen und damit eine Untersuchung der Oktaederverkipungen nicht möglich war. Weitere Messungen mit Neutronenbeugung wären hier nötig, um die Peakaufspaltungen, die sich in den „Reciprocal Spacemaps“ andeuten, weiter zu untersuchen. Auch für die temperaturabhängigen Pulvermessungen wäre Neutronenbeugung zur Steigerung der Auflösung und Minimierung des Untergrunds sinnvoll.

Abschließend lässt sich feststellen, dass BNT und BNBT mit Hilfe der TSSG-Methode gleichgewichtsnah in $\{100\}$ -Morphologie und $\langle \text{cm}^3 \rangle$ -Dimensionen gezüchtet werden konnte. Jedoch stellen die diffusen Phasenübergänge, die in den BNT- und BNBT-Kristallen auftreten, weiterhin eine Herausforderung dar. Die komplexe Domänenstruktur und die breiten Temperaturbereiche der ferroelektrischen Phasenumwandlungen machen es problematisch, bei Raumtemperatur größere eindomänige Bereiche in BNT und BNBT zu erzeugen. Für den Einsatz als Piezoelektrikum ist die genaue Kenntnis der Sprungtemperatur und Temperaturbeständigkeit wichtig. Auch hier stellen die breiten und variablen Umwandlungsbereiche ein Problem dar. Die verspannten Bereiche in den BNT- und BNBT-Kristallen können darüber hinaus bei wechselnden Temperaturen zur Rissbildung führen. Die Temperaturstabilität ist daher nicht in jedem Fall gegeben.

Kurzzusammenfassung / Abstract

Kurzzusammenfassung:

In der vorliegenden Arbeit wurden Einkristalle von $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) und $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ (BNBT mit $x_{\text{Ba}} \leq 0,2$) über die TSSG-Methode mit $\{100\}$ -Morphologie in $\langle \text{cm}^3 \rangle$ -Dimension gezüchtet.

Der Wachstumsprozess wurde untersucht. Dabei wurde ein Masseverlust der volatilen Komponenten (Bi_2O_3 und Na_2O) von insgesamt ca. $34 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ festgestellt. Diese Verdampfungsrates kann als treibende Kraft für die Züchtung ausgenutzt werden. Damit ist die Synthese nahe des thermodynamischen Gleichgewichts möglich.

Zusätzlich wurde die μPD -Methode in Kooperation mit dem Institut für Kristallzüchtung in Berlin getestet. Als Ergebnis entstanden Kristallfasern mit einer maximalen Länge von ca. 30 cm und einem Durchmesser von ca. 1,5 mm.

Analytische Untersuchungen wurden mit Differential Scanning Calorimetry, Wärmekapazitätsmessungen, Elektronenstrahlmikrosonde, Rasterelektronenmikroskopie, Heiz-/Kühlmikroskopie und diffraktometrischen Methoden durchgeführt. Mit Hilfe von DSC-Messungen wurde für BNT eine Liquidustemperatur von ca. 1291°C bestimmt. BNT zeigt im ersten Heizzyklus kongruentes Schmelzverhalten. Durch eine verdampfungsbedingte Zusammensetzungsänderung ergeben sich im zweiten Heizzyklus Hinweise auf inkongruentes Schmelzen. Bei BNBT-Zusammensetzungen ist die Liquidustemperatur in etwa um 2 K pro Prozentanteil Barium erniedrigt. Mikrosondenmessungen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Kristalle ergaben ein mittleres Bi:Na-Verhältnis von 1:1,26 und damit eine deutliche Abweichung der Stöchiometrie. Für den Zusammenhang zwischen dem Ba-Gehalt in den BNBT-Kristallen und der Schmelzeinwaage ($x_{\text{Kristall}} \approx F \cdot x_{\text{Schmelze}}$) konnte ein Faktor $F \approx 0,63$ bestimmt werden.

Die Charakterisierung der ferroelektrischen Phasenübergänge zeigte komplexe, diffuse Umwandlungsbereiche von bis zu 150 K. Diese konnten sowohl zwischen rhomboedrischer und tetragonaler als auch zwischen tetragonaler und kubischer Phase beobachtet werden. Außerdem ist eine Hysterese zwischen Heiz- und Kühlrichtung in diesen Bereichen erkennbar. Durch die Kaskade der Phasenumwandlungen und die komplizierte Domänenstruktur ist es problematisch, eindomänige Zustände in der Raumtemperaturphase zu realisieren. BNBT als einkristallines Material erscheint daher eher ungeeignet als potentielle Alternative für bleihaltige Piezoelektrika.

Abstract:

In this work single crystals of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) and $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ (BNBT with $x_{\text{Ba}} \leq 0.2$) with $\{100\}$ -morphology in dimensions of $<\text{cm}^3>$ were grown using the TSSG-method.

Investigations of the growth process were carried out. A weight loss of about $34 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ of the volatile components was detected (Bi_2O_3 und Na_2O). This evaporation rate can be used as the driving force for the growth process. Therefore, synthesis near the thermodynamic equilibrium is possible.

Additionally, the μPD -method was tested in cooperation with the Institute of Crystal Growth, Berlin. Using this method, crystal fibers with a maximum length of about 30 cm and diameters in the range of about 1.5 mm could be obtained.

Analytical investigations were carried out using differential scanning calorimetry, heat capacity measurements, electron microprobe analysis, scanning electron microscopy, heating/cooling microscopy and diffractive methods. In DSC-measurements the liquidus temperature was determined to be about 1291°C . BNT shows congruent melting behaviour in the first heating cycle. Due to compositional changes caused by evaporation, evidence for an incongruent melting seems to occur in the second heating cycle. For BNBT-compositions the liquidus temperature is reduced by about 2 K for each percent of barium content. To determine the chemical composition of the crystals, electron microprobe analysis was used. It has shown an average Bi:Na distribution of 1:1.26, and therefore, a distinct deviation from stoichiometric composition. For the correlation of the Ba-content in BNBT-crystals and the melt composition ($x_{\text{crystal}} \approx F \cdot x_{\text{melt}}$) a factor $F \approx 0.63$ was determined.

Characterizations related to the ferroelectric phase transitions showed diffuse temperatur regions up to 150 K in between rhombohedral and tetragonal as well as tetragonal and cubic phase. A hysteresis behaviour between heating and cooling direction could be observed in this area. Due to the cascade of phase transitions and the complex domain structure it is difficult to obtain single domain states at room temperature. Therefore, BNBT seems to be rather unsuitable as a potential alternative for lead containing piezoelectric materials.

Literaturverzeichnis

- [1] SMOLENSKII, G A. ; AGRANOVSKAYA, A I.: Dielectric polarization of a number of complex compounds. In: *Soviet Physics-Solid State* 1 (1960), Nr. 10, S. 1429–1437. – ISSN 0038–5654
- [2] SMOLENSKII, G A. ; ISUPOV, V A. ; AGRANOVSKAYA, A I. ; KRAINIK, N N.: New ferroelectrics of complex composition. In: *Soviet Physics-Solid State* 2 (1961), Nr. 11, S. 2651–2654. – ISSN 0038–5654
- [3] TAKENAKA, Tadashi: Piezoelectric properties of some lead-free ferroelectric ceramics. In: *Ferroelectrics* 230 (1999), Mai, Nr. 1, 87–98. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00150199908214902>. – ISSN 0015–0193
- [4] NAGATA, Hajime ; TAKENAKA, Tadashi: Additive effects on electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics. In: *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001), 1299–1302. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00005-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00005-X)
- [5] KITAGAWA, K ; TOYODA, T ; YAMAMOTO, T: $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ additive effect for improved piezoelectric and mechanical properties in PZT ceramics. In: *Journal of materials science* 8 (2003), 2241–2245. <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1023752806791>
- [6] IOACHIM, a. ; TOACSAN, M.I. ; BANCUI, M.G. ; NEDELCU, L. ; ALEXANDRU, H. ; BERBECARU, C. ; GHETU, D. ; STOICA, G.: BNT ceramics synthesis and characterization. In: *Materials Science and Engineering: B* 109 (2004), Juni, Nr. 1-3, 183–187. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510703005336>. – ISSN 09215107
- [7] POOKMANEE, Pusit ; RUJIJANAGUL, Gobwute ; ANANTA, Supon ; HEIMANN, Robert B. ; PHANICHPHANT, Sukon: Effect of sintering temperature on microstructure of hydrothermally prepared bismuth sodium titanate ceramics. In: *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), Januar, Nr. 2, 517–520. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00197-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00197-3). – DOI 10.1016/S0955-2219(03)00197-3. – ISSN 09552219
- [8] OH, Teresa ; KIM, Myung-Ho: Phase relation and dielectric properties in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ lead-free ceramics. In: *Materials Science and Engineering: B* 132 (2006), August, Nr. 3, 239–246. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2006.02.070>. – DOI 10.1016/j.mseb.2006.02.070. – ISSN 09215107

- [9] HIRUMA, Yuji ; WATANABE, Yoshinori ; NAGATA, Hajime ; TAKENAKA, Tadashi: Phase Transition Temperatures of Divalent and Trivalent Ions Substituted $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ Ceramics. In: *Key Engineering Materials* 350 (2007), 93–96. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.350.93>. – DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.350.93. – ISSN 1662–9795
- [10] HIRUMA, Yuji ; YOSHII, Kazushige ; NAGATA, Hajime ; TAKENAKA, Tadashi: Investigation of Phase Transition Temperatures on $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ and $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 Lead-free Piezoelectric Ceramics by Electrical Measurements. In: *Ferroelectrics* 346 (2007), März, Nr. 1, 114–119. <http://dx.doi.org/10.1080/00150190601180471>. – DOI 10.1080/00150190601180471. – ISSN 0015–0193
- [11] WATCHARAPASORN, a. ; JIANSIRISOMBOON, S.: Grain growth kinetics in Dy-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. In: *Ceramics International* 34 (2008), Mai, Nr. 4, 769–772. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.09.098>. – DOI 10.1016/j.ceramint.2007.09.098. – ISSN 02728842
- [12] ZUO, Ruzhong ; SU, Shi ; WU, Yang ; FU, Jian ; WANG, Min ; LI, Longtu: Influence of A-site nonstoichiometry on sintering, microstructure and electrical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics. In: *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008), August, Nr. 2-3, 311–315. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.02.007>. – DOI 10.1016/j.matchemphys.2008.02.007. – ISSN 02540584
- [13] GORFMAN, S. ; GLAZER, a. M. ; NOGUCHI, Y. ; MIYAYAMA, M. ; LUO, H. ; THOMAS, P. a.: Observation of a low-symmetry phase in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ crystals by optical birefringence microscopy. In: *Journal of Applied Crystallography* 45 (2012), März, Nr. 3, 444–452. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889812008217>. – DOI 10.1107/S0021889812008217. – ISSN 0021–8898
- [14] SUCHANICZ, J ; ROLEDER, K ; KWAPULINSKI, J ; JANKOWSKASUMARA, I: Dielectric and structural relaxation phenomena in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystal. In: *Phase Transitions* 57 (1996), Nr. 4, S. 173–182. – ISSN 0141–1594
- [15] ZHANG, Haiwu ; ZHANG, Qinhuai ; ZHAO, Xiangyong ; LI, Xiaobing ; WANG, Dong ; LUO, Haosu: Optical dispersion and interband transition in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\%\text{BaTiO}_3$ lead-free relaxor ferroelectric single crystals. In: *Applied Physics Letters* 102 (2013), Nr. 20, 202904. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4807791>. – DOI 10.1063/1.4807791. – ISSN 0003–6951
- [16] SINY, I. G. ; KATIYAR, R. S.: Transition dynamics in relaxor ferroelectrics. In: *Ferroelectrics* 206 (1998), Februar, Nr. 1-4, 307–324. <http://dx.doi.org/10.1080/00150199808009166>. – DOI 10.1080/00150199808009166. – ISSN 0015–0193

- [17] DORCET, V. ; TROLLIARD, G. ; BOULLAY, P.: The structural origin of the antiferroelectric properties and relaxor behavior of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009), Juni, Nr. 11, 1758–1761. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.02.013>. – DOI 10.1016/j.jmmm.2009.02.013. – ISSN 0304–8853
- [18] GROETING, Melanie ; HAYN, Silke ; ALBE, Karsten: Chemical order and local structure of the lead-free relaxor ferroelectric $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$. In: *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011), August, Nr. 8, 2041–2046. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2011.05.044>. – DOI 10.1016/j.jssc.2011.05.044. – ISSN 0022–4596
- [19] JONES, G. O. ; THOMAS, P. A.: The tetragonal phase of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - a new variant of the perovskite structure. In: *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* 56 (2000), Juni, Nr. 3, 426–430. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108768100001166>. – DOI 10.1107/S0108768100001166. – ISSN 0108–7681
- [20] JONES, G. O. ; KREISEL, J. ; JENNINGS, V. ; GEDAY, M. A. ; THOMAS, P. A. ; GLAZER, A. M.: Investigation of a peculiar relaxor ferroelectric: $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. In: *Ferroelectrics* 270 (2002), S. 191–196. – ISSN 0015–0193
- [21] CHIANG, Y. M. ; FARREY, G. W. ; SOUKHOJAK, A. N.: Lead-free high-strain single-crystal piezoelectrics in the alkaline-bismuth-titanate perovskite family. In: *Applied Physics Letters* 73 (1998), Nr. 25, S. 3683–3685. – ISSN 0003–6951
- [22] YI, X. J. ; CHEN, H. C. ; CAO, W. W. ; ZHAO, M. L. ; YANG, D. M. ; MA, G. P. ; YANG, C. H. ; HAN, J. R.: Flux growth and characterization of lead-free piezoelectric single crystal $\text{Bi}_{1-x}\text{(Na}_{1-x}\text{K}_x\text{)}_{0.5}\text{TiO}_3$. In: *Journal of Crystal Growth* 281 (2005), Nr. 2-4, S. 364–369. – ISSN 0022–0248
- [23] XU, Guisheng S. ; DUAN, Ziqing Q. ; WANG, Xiaofeng F. ; YANG, Danfeng F.: Growth and some electrical properties of lead-free piezoelectric crystals $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ and $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ prepared by a Bridgman method. In: *Journal of Crystal Growth* 275 (2005), Februar, Nr. 1-2, 113–119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.10.074>. – DOI 10.1016/j.jcrysgro.2004.10.074. – ISSN 0022–0248
- [24] ZHANG, Qinhuai ; ZHANG, Yaoyao ; WANG, Feifei ; WANG, Yaojin ; LIN, Di ; ZHAO, Xiangyong ; LUO, Haosu ; GE, Wenwei ; VIEHLAND, D.: Enhanced piezoelectric and ferroelectric properties in Mn-doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ single crystals. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), Nr. 10, 102904. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3222942>. – DOI 10.1063/1.3222942. – ISSN 0003–6951

- [25] GE, Wenwei ; LIU, Hong ; ZHAO, Xiangyong ; LI, Xiaobing ; PAN, Xiaoming ; LIN, Di ; XU, Haiqing ; JIANG, Xiangping ; LUO, Haosu: Orientation dependence of electrical properties of $0.96\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.04\text{BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric single crystal. In: *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 95 (2009), Januar, Nr. 3, 761–767. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-008-5065-2>. – DOI 10.1007/s00339-008-5065-2. – ISSN 0947-8396
- [26] GE, Wenwei ; LIU, Hong ; ZHAO, Xiangyong ; PAN, Xiaoming ; HE, Tianhou ; LIN, Di ; XU, Haiqing ; LUO, Haosu: Growth and characterization of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric crystal by the TSSG method. In: *Journal of Alloys and Compounds* 456 (2008), Nr. 1-2, S. 503–507. – ISSN 0925-8388
- [27] GE, Wenwei ; LIU, Hong ; ZHAO, Xiangyong ; ZHONG, Weizhuo ; PAN, Xiaoming ; HE, Tianhou ; LIN, Di ; XU, Haiqing ; JIANG, Xiangping ; LUO, Haosu: Growth, optical and electrical properties of pure and Mn-doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric crystals. In: *Journal of Alloys and Compounds* 462 (2008), Mai, Nr. 1-2, 256–261. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.08.006>. – DOI 10.1016/j.jallcom.2007.08.006. – ISSN 0925-8388
- [28] YANAI, Ken ; KITANAKA, Yuuki ; NOGUCHI, Yuji ; MIYAYAMA, Masaru ; MORIYOSHI, Chikako ; KUROIWA, Yoshihiro ; KURUSHIMA, Kousuke ; MORI, Shigeo: Enhanced polarization switching in ferroelectric $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystals by defect control. In: *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* 210 (2013), April, Nr. 4, 791–795. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201228442>. – DOI 10.1002/pssa.201228442. – ISSN 1862-6300
- [29] ZHANG, Qinhuai ; ZHAO, Xiangyong ; SUN, Renbing ; LUO, Haosu: Crystal growth and electric properties of lead-free NBT-BT at compositions near the morphotropic phase boundary. In: *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* 208 (2011), Mai, Nr. 5, 1012–1020. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201000052>. – DOI 10.1002/pssa.201000052. – ISBN 8621699877
- [30] LI, Xiaobing ; LUO, Haosu: The Growth and Properties of Relaxor-Based Ferroelectric Single Crystals. In: *Journal of the American Ceramic Society* 93 (2010), Oktober, Nr. 10, 2915–2928. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04107.x>. – DOI 10.1111/j.1551-2916.2010.04107.x. – ISSN 0002-7820
- [31] AHART, Muhtar ; SOMAYAZULU, Maddury ; COHEN, R. E. ; GANESH, P ; DERA, Przemyslaw ; MAO, Ho-kwang ; HEMLEY, Russell J. ; REN, Yang ; LIERMANN, Peter ; WU, Zhigang: Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics. In: *Nature* 451

- (2008), Januar, Nr. 7178, 545–8. <http://dx.doi.org/10.1038/nature06459>. – DOI 10.1038/nature06459. – ISSN 1476–4687
- [32] DAI, Ye J. ; PAN, Jin S. ; ZHANG, Xiao W.: Composition Range of Morphotropic Phase Boundary and Electrical Properties of NBT-BT System. In: *Key Engineering Materials* 336–338 (2007), 206–209. [http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.336–338.206](http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.336-338.206). – DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.336–338.206. – ISSN 1662–9795
- [33] CHIANG, Yet-Ming ; FARREY, Gregory W. ; SOUKHOJAK, Andrey N.: Lead-free high-strain single-crystal piezoelectrics in the alkaline-bismuth-titanate perovskite family. In: *Applied Physics Letters* 73 (1998), Nr. 25, 3683. <http://dx.doi.org/10.1063/1.122862>. – DOI 10.1063/1.122862. – ISSN 00036951
- [34] CHU, Bao-jin ; CHEN, Da-ren ; LI, Guo-rong ; YIN, Qing-rui: Electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ceramics. 22 (2002), S. 2115–2121
- [35] ISUPOV, V. a.: Ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Perovskites and Their Solid Solutions. In: *Ferroelectrics* 315 (2005), Juni, Nr. 1, 123–147. <http://dx.doi.org/10.1080/001501990910276>. – DOI 10.1080/001501990910276. – ISSN 0015–0193
- [36] KLEBER, W ; BAUTSCH, H J.: *Einführung in die Kristallographie*. 18. Berlin : Verlag Technik, 1998. – 416 S. <http://books.google.de/books?id=WtgjLAAACAAJ>. – ISBN 3–341–01205–2
- [37] JONES, G. O. ; THOMAS, P. a.: Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. In: *Acta Crystallographica Section B Structural Science* 58 (2002), März, Nr. 2, 168–178. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108768101020845>. – DOI 10.1107/S0108768101020845. – ISSN 0108–7681
- [38] GOLDSCHMIDT, VM: Die Gesetze der Krystallochemie. In: *Naturwissenschaften* 14 (1926), 447–485. <http://www.springerlink.com/index/UV03N13397203255.pdf>
- [39] AKSEL, Elena ; FORRESTER, Jennifer S. ; JONES, Jacob L. ; THOMAS, Pam a. ; PAGE, Katharine ; SUCHOMEL, Matthew R.: Monoclinic crystal structure of polycrystalline $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. In: *Applied Physics Letters* 98 (2011), Nr. 15, 152901. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3573826>. – DOI 10.1063/1.3573826. – ISSN 00036951

- [40] GLAZER, a. M.: Simple ways of determining perovskite structures. In: *Acta Crystallographica Section A* 31 (1975), November, Nr. 6, 756–762. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567739475001635>. – DOI 10.1107/S0567739475001635. – ISSN 0567–7394
- [41] ELWELL, Dennis ; SCHEEL, Hans J.: *Crystal growth from high-temperature solutions*. Academic Press, 2011. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-006779537>. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-006779537>
- [42] WILCOX, WR: The influence of a temperature gradient on crystal faceting. In: *Journal of Crystal Growth* 7 (1970), Nr. February, 203–208. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024870900114>
- [43] YOON, Dae-Ho ; YONENAGA, Ichiro ; FUKUDA, Tsuguo ; OHNISHI, Norio: Crystal growth of dislocation-free LiNbO_3 single crystals by micro pulling down method. In: *Journal of Crystal Growth* 142 (1994), September, Nr. 3-4, 339–343. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)90342-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(94)90342-5). – DOI 10.1016/0022-0248(94)90342-5. – ISSN 00220248
- [44] CHANI, Valery I. ; NAGATA, Kumi ; FUKUDA, Tsuguo: Growth of $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ and KNbO_3 ferroelectric fiber crystals by pulling-down technique. In: *Ferroelectrics* 218 (1998), Oktober, Nr. 1, 9–20. <http://dx.doi.org/10.1080/00150199808227127>. – DOI 10.1080/00150199808227127. – ISSN 0015–0193
- [45] CHANI, Valery I. ; NAGATA, Kumi ; KAWAGUCHI, Tatsuo ; IMAEDA, Minoru: Segregation and uniformity of $\text{K}_3\text{Li}_3(\text{Ta},\text{Nb})_5\text{O}_{15}$ fiber crystals grown by micro-pulling-down method. 194 (1998), S. 374–378
- [46] MACKENZIE, RC: Nomenclature in thermal analysis, part IV. In: *Thermochimica Acta* 28 (1979). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004060317987001X>
- [47] SCHMIDT, C. ; RITTMEIER-KETTNER, M. ; BECKER, H. ; ELLERT, J. ; KROMBACH, R. ; SCHNEIDER, G.M.: Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) at high pressures. Experimental techniques and selected results. In: *Thermochimica Acta* 238 (1994), Juni, 321–336. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603194852170>. – ISSN 00406031
- [48] WUNDERLICH, B.: *Thermal analysis*. Academic Press, 1990 (Studies in Social Discontinuity). <http://books.google.de/books?id=9dTvAAAAMAAJ>. – ISBN 9780127656052
- [49] KUCHLING, H.: *Taschenbuch der Physik*. Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verlag, 2001. – ISBN 3446217606

- [50] EGGERT, F.: *Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse*. Books on Demand, 2005 <http://books.google.de/books?id=JsPZqhxJBnsC>. – ISBN 9783833425998
- [51] GAUGLITZ, G. ; VO-DINH, T.: *Handbook of Spectroscopy*. Wiley, 2006 <http://books.google.de/books?id=RkgGVFlck6QC>. – ISBN 9783527605026
- [52] GOLDSTEIN, J.: *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. Springer US, 2003 (Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis). <http://books.google.de/books?id=ruF9DQxCDLQC>. – ISBN 9780306472923
- [53] *Sartorius YDK 01, YDK 01-0D, YDK 01LP Dichtebestimmungsset Betriebsanleitung*. Sartorius AG, Goettingen, Germany, 2001 <http://h681906737k719.catalogus.de/pdf/99/bedichte.pdf>
- [54] Norm DIN EN ISO 6507 2006. *Metallic materials - Vickers hardness test - Part 1: Test method (ISO 6507-1:2005)*
- [55] *MHT-10 Mikrohärtetester mit Videomesseinrichtung - Betriebsanleitung*. Paar Physica, Anton Paar GmbH, Kärntner Str. 322, A-8054 Graz, 1996
- [56] ERIKSSON, Gunnar ; PELTON, ArthurD.: Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the MnO-TiO₂, MgO-TiO₂, FeO-TiO₂, Ti₂O₃-TiO₂, Na₂O-TiO₂, and K₂O-TiO₂ systems. In: *Metallurgical Transactions B* 24 (1993), Nr. 5, 795–805. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02663140>. – DOI 10.1007/BF02663140. – ISSN 0360–2141
- [57] SEKIYA, T ; TZUZUKI, A ; KAWAKAMI, S ; TORII, Y ; TSUBOI, N ; FUTAKUCHI, T: Preparation and photoconduction of rapidly quenched films in the Bi₂O₃-TiO₂ system. In: *Journal of Materials Science* 23 (1988), Nr. 9, 3300–3304. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00551309>. – DOI 10.1007/BF00551309. – ISSN 0022–2461
- [58] SPREITZER, Matjaz ; VALANT, Matjaz ; SUVOROV, Danilo: Sodium deficiency in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃. In: *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007), Nr. 2, 185–192. <http://dx.doi.org/10.1039/B609606A>. – DOI 10.1039/B609606A. – ISSN 0959–9428
- [59] GORFMAN, S. ; THOMAS, P. a.: Evidence for a non-rhombohedral average structure in the lead-free piezoelectric material Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃. In: *Journal of Applied Crystallography* 43 (2010), Oktober, Nr. 6, 1409–1414. <http://dx.doi.org/10.1107/S002188981003342X>. – DOI 10.1107/S002188981003342X. – ISSN 0021–8898
- [60] IVANTCHEV, S. ; KROUMOVA, E. ; MADARIAGA, G. ; PÉREZ-MATO, J. M. ; AROYO, M. I.: SUBGROUPGRAPH: a computer program for analysis of group–subgroup relations between space groups. In: *Journal of Applied Crystallography* 33 (2000), August,

Nr. 4, 1190–1191. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889800007135>. – DOI 10.1107/S0021889800007135. – ISSN 0021–8898

- [61] PARK, Seung-eek ; CHUNG, SJ: Nonstoichiometry and the Long-Range Cation Ordering in Crystals of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$. In: *Journal of the American ...* 77 (1994), Nr. 194277, 2641–2647. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04655.x/abstract>

Abbildungsverzeichnis

2.1	Struktur eines kubischen Perowskits	5
2.2	Gitterkonstanten eines idealen Perowskits	6
2.3	Perowskitstruktur in tetragonaler Modifikation	6
2.4	Perowskitstruktur in rhomboedrischer Modifikation	6
2.5	Perowskitstruktur in orthorhombischer Modifikation	6
2.6	Drehwinkel ω	7
2.7	Oswald-Miers-Bereich	9
2.8	Skelettwachstum kubischer Körper	9
2.9	Aufbau einer μ PD-Anlage	11
2.10	Aufbau der Metripol-Anlage	14
2.11	Phasendiagramm BNT (zusammengefasst)	17
3.1	Aufbau einer TSSG-Anlage	20
3.2	BNT-Kristall, Versuch 30b	25
3.3	BNT-Kristall, Versuch 30c	25
3.4	BNT-Kristall, Versuch 31a	25
3.5	BNT-Kristall, Versuch 31c	25
3.6	BNT-Kristall, Versuch 34	25
3.7	BNBT-Kristall, Versuch 10	26
3.8	BNBT-Kristall, Versuch 11	26
3.9	BNBT-Kristall, Versuch 12	26
3.10	BNBT-Kristall, Versuch 20	26
3.11	BNBT-Kristall, Versuch 23	27
3.12	BNBT-Kristall, Versuch 24	27
3.13	BNBT-Kristall, Versuch 25	28
3.14	BNBT-Kristall, Versuch 28	28
3.15	BNBT-Kristall, Versuch 1	29
3.16	BNBT-Kristall, Versuch 2	29
3.17	BNBT-Kristall, Versuch 4	29
3.18	BNBT-Kristall, Versuch 6	29
3.19	BNBT-Kristall, Versuch 9	29
3.20	BNBT-Kristall, Versuch 12BT-K1	30
3.21	BNBT-Kristall, Versuch 37	30
3.22	BNBT-Kristall, Versuch 39	30

3.23	Wägeprotokolle V2, V5, V7 und V9	31
3.24	Wägeprotokolle V10, V11, V13 und V18	31
3.25	Wägeprotokolle V24, V25 und V30	32
3.26	Wägeprotokolle V31a, V31c, V41b und V12BT-K1	32
3.27	Wägeprotokolle V31a (vergrößerte Darstellung)	33
3.28	μ PD BNT - Aufwärmphase	34
3.29	μ PD BNT - Animpfphase	34
3.30	μ PD BNT - Zuchtungsphase	34
3.31	μ PD BNT - Schmelzzone stabil	34
3.32	μ PD BNT - Facetten sichtbar	34
3.33	μ PD BNT - Endphase	34
3.34	BNT μ PD-Kristall mit Rippeln	35
3.35	BNT μ PD-Kristall, Faser in 3 Bruchstücken	35
3.36	μ PD BNBT $\langle 111 \rangle$ - Aufschmelzphase	35
3.37	μ PD BNBT $\langle 111 \rangle$ - Animpfphase	35
3.38	μ PD BNBT $\langle 111 \rangle$ - Zuchtungsphase	35
3.39	μ PD BNBT $\langle 001 \rangle$ - Aufschmelzphase	35
3.40	μ PD BNBT $\langle 001 \rangle$ - Animpfphase	35
3.41	μ PD BNBT $\langle 001 \rangle$ - Zuchtungsphase	35
3.42	μ PD BNT $\langle 001 \rangle$ - Aufschmelzphase	36
3.43	μ PD BNT $\langle 001 \rangle$ - Animpfphase	36
3.44	μ PD BNT $\langle 001 \rangle$ - Zuchtungsphase	36
3.45	DSC-Kurve; BNT-stöchiometrisch	38
3.46	BNT-stöchiometrisch; Ausschnitt von 1050-1320 °C	39
3.47	BNT-stöchiometrisch; Ausschnitt von 1050-1320 °C	39
3.48	DSC-Kurve BNBT- $x_{Schmelze}=0,055$	40
3.49	BNBT- $x_{Schmelze}=0,055$; Ausschnitt von 900-1350 °C	40
3.50	DSC-Kurve BNBT- $x_{Schmelze}=0,1$	41
3.51	BNBT- $x_{Schmelze}=0,1$; Ausschnitt von 1050-1315 °C	41
3.52	BNBT- $x_{Schmelze}=0,1$; Ausschnitt von 1050-1315 °C	41
3.53	DSC-Signale von BNT, BNBT mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,055$ und BNBT mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,1$	42
3.54	c_p -Kurven unterschiedlicher Zusammensetzung	43
3.55	Bariumgehalte aller gemessener Mikrosondenproben	45
3.56	Vergleich der Bi-/Na-Verteilung in den gezüchteten Kristallen	45
3.57	Gegenüberstellung der A-Positions-Kationen Bi, Na und Ba und des B-Positions-Kations Ti	46
3.58	Linien scan - Schnitt durch BNBT-V9	47

3.59	BNT-V31c mit 10% Bi ₂ O ₃ und Na ₂ O Überschuss; Übersicht - Messbereiche	48
3.60	BNT-V31c mit 10% Bi ₂ O ₃ und Na ₂ O Überschuss; REM-Bild; Messbereich f1	48
3.61	BNT-V31c mit 10% Bi ₂ O ₃ und Na ₂ O Überschuss; REM-Bild; Messbereich f2	48
3.62	BNT-V31c mit 10% Bi ₂ O ₃ und Na ₂ O Überschuss; EDX-Spektrum - p1	49
3.63	BNT-V31c mit 10% Bi ₂ O ₃ und Na ₂ O Überschuss; REM-Bild; Messbereich f3	49
3.64	BNBT-V9 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,1$; Übersicht - Messbereiche 1	49
3.65	BNBT-V9 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,1$; EDX-Spektrum - p1	50
3.66	BNBT-V9 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,1$; EDX-Spektrum - p2	50
3.67	BNBT-V9 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,1$; Übersicht - Messbereiche 2	50
3.68	BNBT-V9 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,1$; BSE-Bild; Messbereich f1	50
3.69	BNBT-V9 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,1$; EDX-Spektrum - p3	50
3.70	BNBT-V9 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,1$; EDX-Spektrum - p4	50
3.71	BNBT-V9 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,1$; EDX-Spektrum - p5	51
3.72	BNBT-V9 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,1$; REM-Bild; Messbereich f2	51
3.73	BNBT-V9 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,1$; REM-Bild; Messbereich f3	51
3.74	BNBT-V9 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,1$; REM-Bild; Messbereich f4	51
3.75	BNBT-V9 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,1$; REM-Bild; Messbereich f5	51
3.76	BNBT-V20 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,055$; Übersicht - Messbereiche	52
3.77	BNBT-V20 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,055$; REM-Bild; Messbereich f1	52
3.78	BNBT-V20 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,055$; BSE-Bild; Messbereich f1	52
3.79	BNBT-V20 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,055$; EDX-Spektrum - p1	52
3.80	BNBT-V20 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,055$; EDX-Spektrum - p2	52
3.81	BNBT-V20 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,055$; REM-Bild; Messbereich f2	53
3.82	BNBT-V20 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,055$; BSE-Bild; Messbereich f2	53
3.83	BNBT-V20 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,055$; EDX-Spektrum - p3	53
3.84	BNBT-V28 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,07$; Übersicht - Messbereiche	53
3.85	BNBT-V28 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,07$; REM-Bild; Messbereich f1	54
3.86	BNBT-V28 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,07$; BSE-Bild; Messbereich f1	54
3.87	BNBT-V28 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,07$; EDX-Spektrum - p1	54
3.88	BNBT-V28 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,07$; EDX-Spektrum - p2	54
3.89	BNBT-V28 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,07$; Übersicht - Mapping	54
3.90	BNBT-V28 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,07$; Elementmap - Bi	55
3.91	BNBT-V28 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,07$; Elementmap - Ba	55
3.92	BNBT-V28 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,07$; Elementmap - Na	55
3.93	BNBT-V28 mit $x_{Ba}^{Schmelze} = 0,07$; Elementmap - Ti	55
3.94	BNT-μ-PD 1. Phasenumwandlung im Heizzyklus	58
3.96	BNT-μ-PD 2. Phasenumwandlung im Heizzyklus	59
3.97	BNT-μ-PD 1. Phasenumwandlung im Kühlzyklus	59

3.98 BNT- μ -PD 2. Phasenumwandlung im Kühlzyklus	60
3.100 BNBT-V6 1. Phasenumwandlung im Heizzyklus	61
3.101 BNBT-V6 2. Phasenumwandlung im Heizzyklus	61
3.102 BNBT-V34 1. Phasenumwandlung im Heizzyklus	62
3.104 Doppelbrechungsanalyse - BNT Probe $\{001\}_{kub}$ -Fläche, Gorfman 2012 . . .	64
3.105 $ \sin \delta $; BNBT - Probe 1	64
3.106 $ \sin \delta $; BNBT - Probe 2	64
3.107 Probe 1, Orientierung der Schnittellipse beim Aufheizen	65
3.108 Probe 1, Orientierung der Schnittellipse beim Abkühlen	65
3.109 Probe 2, Orientierung der Schnittellipse beim Aufheizen	66
3.110 Probe 2, Orientierung der Schnittellipse beim Abkühlen	66
3.111 Ermittelte Phasenumwandlungsbereiche aller in dieser Arbeit durchgeführten Messungen	68
3.112 Vickers-Abdrücke an einer BNBT-V4-Probe	69
3.113 Vickers-Abdrücke an einer BNBT-V10-Probe	69
3.114 Auswertung der Härtemessung mit verschiedenem x_{Ba}	71
3.115 Auswertung der Dichtemessung mit verschiedenem x_{Ba}	73
3.116 Vergleich der Härte- und Dichtemessung mit verschiedenem x_{Ba}	73
3.117 XRD; 220-Reflex BNT (Gruppe Gorfman)	74
3.118 XRD; 220-Reflex von BNBT	75
3.119 XRD; 330-Reflex von BNBT	75
3.120 Temperaturabhängige XRD - Übersicht	76
3.121 Temperaturabhängige XRD - Intensität	77
3.122 Gruppe/Untergruppe-Beziehungen $Pm\bar{3}m \leftrightarrow R3c$	78
3.123 Identifizierbare Phasen am Impfkristallhalter-Rückstand (mit Si-Std.) . . .	79
3.124 Identifizierbare Phasen an der Zuchtungsstange (mit Si-Std.)	80

Tabellenverzeichnis

2.1	Gitterkonstanten und Oktaeder-Tiltparameter	7
3.2	Auflistung aller TSSG-Züchtungsversuche	23
3.3	TSSG-Kristalle, BNT	25
3.4	TSSG-Kristalle, BNBT $x_{Ba}^{Schmelze} = 0.055$	26
3.5	TSSG-Kristalle, BNBT $x_{Ba}^{Schmelze} = 0.055$; ($\varnothing = 50$ mm-Tiegel)	27
3.6	TSSG-Kristalle, BNBT $x_{Ba}^{Schmelze} = 0.07$	28
3.7	TSSG-Kristalle, BNBT $x_{Ba}^{Schmelze} = 0.1$	29
3.8	TSSG-Kristalle, BNBT $x_{Ba}^{Schmelze} > 0.1$	30
3.9	Mikrosonden Elementverteilung - WDS	44
3.10	Betrachtung der Elementhomogenität am Kristallquerschnitt	47
3.11	Übersicht der Phasenumwandlungstemperaturen aus heiz-/kühlmikroskopischen Analysen	63
3.12	Härtemessungen an TSSG- und μ PD-Kristallen	70
3.13	Vickers-Messungen an Kleintiegelproben	70
3.14	Dichtemessungen an Kleintiegelproben	72

Formelverzeichnis

2.1	Doppelbrechungsanalyse, δ	14
2.2	Doppelbrechungsanalyse, Intensität	14
2.3	Bragg'sche Gleichung	15
2.4	Dichtebestimmung	15
2.5	Vickershärte (HV)	16
3.1	Gangunterschied	57

Verwendete Computerprogramme

Gnuplot 4.6.3	Zur Erstellung von 2D- und 3D-Diagrammen von Messdaten.
Diamond 3.2i	Zur Erstellung von Kristallstrukturdarstellungen.
STOE WinXPow 2.10	Zur Auswertung von Pulverdiffraktogrammen.
CorelDraw X5	Grafik und Bildbearbeitungsprogramm.
LabVIEW 2011	Zur Aufnahme und Auswertung des Wägesignals der TSSG-Anlage.

Danksagung

Eine Vielzahl von Leuten haben mich während dieser Arbeit auf verschiedenstem Wege unterstützt. Zunächst möchte ich mich daher bei meiner Familie und meinen Freunden für diesen Rückhalt bedanken.

Herrn Prof. Dr. Mühlberg danke ich für die Vergabe des interessanten Themas dieser Doktorarbeit, für die Hilfestellungen bei diversen Problemen, für die zahlreichen Diskussionen und seinen Einsatz neue Kooperationen zu schließen.

Herrn Prof. Dr. Bohatý danke ich für die stete Diskussionsbereitschaft und das Interesse am Fortschritt meiner Arbeit.

Herrn Dr. Burianek möchte ich für die Unterstützung, Hilfe und Diskussionsbereitschaft im Bereich der TSSG-Züchtung danken.

Bei Herrn Dr. Held möchte ich mich für die zahlreichen Diskussion während der Kaffeepausen, die Hilfe im EDV-Bereich und Unterstützung bei Fragestellungen zur Röntgenpulveranalyse bedanken.

Bei Frau Prof. Dr. Becker möchte ich mich für ihre Diskussionsbereitschaft insbesondere im Hinblick auf die Heiz-/Kühlmikroskopie bedanken.

Herrn Dr. Philippen und Herrn Ganschow danke ich für die Hilfe bei der Durchführung der μ PD-Züchtungsversuche im Institut für Kristallzüchtung in Berlin.

Herrn Dr. Klimm vom Institut für Kristallzüchtung in Berlin möchte ich für die Durchführung der DSC-Messungen und die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität danken.

Bei Herrn Prof. Dr. Kleinschrodt möchte ich mich für die Durchführung der Mikrosondenmessungen bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. Gesing von der Universität Bremen für die Durchführung der temperaturabhängigen XRD-Messungen.

Herrn Dr. Gorfman von der Universität Siegen danke ich für die Messungen zur Doppelbrechungsanalyse und für die Erstellung der „Reciprocal Spacemaps“.

Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Schmittner vom „Labor Dr. Schöffner“ für die Hilfe und Unterstützung bei den Messungen am Rasterelektronenmikroskop bedanken.

Für die Unterstützung bei der Literaturrecherche danke ich Frau Seidel.

Herrn Pillunat danke ich für die Hilfe bei elektronischen Problemen insbesondere bei Störungen an der TSSG-Anlage.

Bei Herrn Sölle von der Humboldt-Universität zu Berlin möchte ich mich für die Präparation und Anleitung zum läppen und polieren von Kristallproben bedanken.

Letztendlich möchte ich mich auch bei all meinen Bürokollegen bedanken, die mich über die Jahre begleitet und unterstützt haben. Insbesondere danke ich hier Herrn Dr. Eßer und Herrn Ackermann, der als ein letzter Mitstreiter ein ständiger Ansprechpartner bei kleineren und größeren Problemen war.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. Manfred Mühlberg betreut worden.

Teilpublikationen der vorliegenden Arbeit:

M. Woll, M. Burianek, D. Klimm, S. Gorfman, M. Mühlberg, *Characterization of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ grown by the TSSG method*, Journal of Crystal Growth, (2014), ISSN 0022-0248, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.11.102>.

Datum

(Michael Woll)